

Poly(*ortho*-phenylen vinylene) als neue Emitter-Materialien in Polymer-basierten organischen Leuchtdioden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Valentina Krupp**

Erstgutachter:
Zweitgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn
PD Dr. Stefan Immel

Darmstadt 2018

Krupp, Valentina: Poly(*ortho*-phenylen vinylene) als neue Emitter-Materialien in
Polymer-basierten organischen Leuchtdioden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,


Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-80621

Tag der mündlichen Prüfung: 27. August 2018

Veröffentlicht unter CC-BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von September 2013 bis August 2017 durchgeführt.



MEINER FAMILIE

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei *Prof. Dr. Matthias Rehahn* für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Dissertation bedanken. Danke für die Freiheit eigene Ideen auf diesem spannenden Themengebiet zu entwickeln und zu realisieren und für das dabei in mich gesetzte Vertrauen.

Der wechselnden Belegschaft des Arbeitskreises, aber vor allem Herrn *Christian Rüttiger, M.Sc.* und Frau *Dr.-Ing. Nicole Kolmer-Anderl* danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und für die vielen lustigen Stunden in und außerhalb der Labore.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit danke ich für die gründliche Durchsicht und für die wertvollen Verbesserungsvorschläge. Vielen Dank *Nicole, Volker* und *Alexis*!

Ebenso möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken, die zur Aufklärung der Nebenprodukte und des Polymerisationsmechanismus beigetragen haben: Frau *Prof. Dr. Christina Thiele* und Herrn *Dr. Volker Schmidts* für die Messungen der NMR-Spektren und die Hilfsbereitschaft bei der Auswertung. Herrn *PD Dr. Stefan Immel* für die Durchführung der DFT-Rechnungen und die Unterstützung bei der Entwicklung eines plausiblen Mechanismus. Es war schön und lehrreich mit euch zusammen arbeiten zu können.

Des Weiteren danke ich Herrn *PD Dr. Christian Melzer*, seiner Arbeitsgruppe am KIP der Universität Heidelberg und dem Team vom InnovationLab in Heidelberg für die herzliche Aufnahme, die ausführliche Einweisung in den Reinraum sowie in alle Gerätschaften und vor allem für die Chance wertvolle Erfahrungen auf dem interdisziplinären Arbeitsgebiet zu sammeln.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie und an meine Freunde, die mich stets bei meinen Vorhaben unterstützt und mir in jeder Phase der Promotion den Rücken gestärkt haben. Vor allem danke ich meinem Mann, *Dr.-Ing. Alexis Krupp* und unserer Tochter *Elena*. Ihr motiviert und inspiriert mich. Danke!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vi
Verzeichnis der Schemata	x
Tabellenverzeichnis	xii
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	4
2.1 Organische Leuchtdioden	4
2.1.1 Funktionsweise einer OLED	5
2.1.2 Mehrschicht-OLEDs	10
2.2 Emitter-Materialien	13
2.2.1 <i>Small molecule</i> -Emitter-Materialien (SMOLEDs)	14
2.2.2 Polymer-basierten Emitter-Materialien (POLEDs)	18
2.3 Poly(<i>para</i>-phenylen vinylene)	21
2.3.1 Poly(<i>para</i> -phenylen vinylen)-Synthese nach GILCH	24
2.3.2 Einfluss der Substituenten auf die Emissionsfarbe der <i>p</i> -PPVs	27
2.4 Poly(<i>ortho</i>-phenylen vinylen)	29
3 Aufgabenstellung	33
4 Ergebnisse	35
4.1 Polymerisationsoptimierung der <i>o</i>-PPV-Synthese nach GILCH	35
4.1.1 Variation der Monomer-Konzentration	36
4.1.2 Variation der Temperatur bei der KO ^t Bu-Zugabe	39
4.1.3 Variation der Base	40
4.1.4 Variation der KO ^t Bu-Äquivalente	42
4.1.5 Variation der Reaktionszeit	45

4.1.6	Variation der Abgangsgruppe	46
4.1.7	Fazit	47
4.2	Studien zur Variation der Alkyloxy-Substituenten	47
4.3	Studien zum Polymerisationsmechanismus von Alkyloxy-substituierten Monomeren	55
4.3.1	Charakterisierung der Nebenprodukte	55
4.3.1.1	Charakterisierung des als Fraktion 2 erhaltenen Nebenproduktes	57
4.3.1.2	Charakterisierung des als Fraktion 3 erhaltenen Nebenproduktes	58
4.3.1.3	Charakterisierung weiterer Nebenprodukte	66
4.3.2	<i>In-situ</i> -NMR-Experimente mit dem Ethylhexyloxy-substituiertem Monomer 43	70
4.3.3	Polymerisationsversuche in Gegenwart von TEMPO	77
4.3.4	DFT-Berechnungen	79
4.3.5	Fazit	86
4.4	Polymerisationsversuche mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol 83	88
4.4.1	<i>In-situ</i> -NMR-Experimente mit dem unsubstituierten Monomer 83	94
4.4.2	Fazit	103
4.5	Synthese von Alkyl- und Aryl-substituierten o-PPVs	104
4.5.1	Ethylhexyl-substituiertes o-PPV poly-90	104
4.5.2	Aryl-Substituenten	111
4.5.3	Fazit	118
4.6	Organische Leuchtdioden	118
4.6.1	Charakterisierung der mit o-PPVs poly-43 und poly-90 hergestellten OLEDs	120
4.6.2	Untersuchungen zur Lumineszenz-Effizienzsteigerung	122
4.6.3	Fazit	128
5	Zusammenfassung und Ausblick	129
6	Experimenteller Teil	134
6.1	Allgemeine Anmerkungen und Analysemethoden	134
	Chemikalien:	134
	Dünnschichtchromatographie (DC):	134
	Säulenchromatographie:	134
	Kernresonanzspektroskopie (NMR):	134

Massenspektrometrie (EI):	135
Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie (MALDI-ToF):	135
Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):	135
Gelpermeationschromatographie (GPC):	136
UV-vis Spektroskopie:	136
Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD):	136
Cyclovoltammetrie (CV):	136
DFT-Berechnungen:	137
Oberflächen Profilometer:	137
6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	137
6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der aromatischen Ether aus Phenol-Derivaten (AAV1)	137
6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,2-Brommethylierung von Alkyloxy-substituierten Benzolderivaten (AAV2)	138
6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur radikalischen Bromierung in Benzylstellung von Dimethylbenzolderivaten (AAV3)	138
6.3 Monomersynthese	139
6.3.1 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(decyloxy)benzol 52	139
6.3.1.1 1,2-Bis(decyloxy)benzol 61	139
6.3.1.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(decyloxy)benzol 52	139
6.3.2 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)-benzol 54	140
6.3.2.1 1,2-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol 63	140
6.3.2.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol 54	141
6.3.3 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzol 51	142
6.3.3.1 1,2-Bis(hexyloxy)benzol 60	142
6.3.3.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzol 51	142
6.3.4 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(butyloxy)benzol 50	143
6.3.4.1 1,2-Bis(butyloxy)benzol 59	143
6.3.4.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(butyloxy)benzol 50	144
6.3.5 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3'-methylbutyloxy)benzol 53	145
6.3.5.1 1,2-Bis(3'-methylbutyloxy)benzol 62	145
6.3.5.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3'-methylbutyloxy)benzol 53	145
6.3.6 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 43	146
6.3.6.1 1,2-Bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 45	146
6.3.6.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 43	147

6.3.7	Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(methoxy)benzol 49	148
6.3.8	Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzol 55	148
6.3.8.1	1-Methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)benzol 64	148
6.3.8.2	1,2-Bis(brommethyl)-4-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzol 55	149
6.3.9	Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-benzol 56	150
6.3.9.1	1-Methoxy-2-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol 65	150
6.3.9.2	1,2-Bis(brommethyl)-4-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-benzol 56	151
6.3.10	Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol 90	151
6.3.10.1	1,2-Bis(2'-ethylhexyl)benzol 95	151
6.3.10.2	1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol 90	153
6.3.11	Synthese von 1,2-Bis(chloromethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)-benzol 43b	154
6.3.12	Synthese von 4',5'-Bis(brommethyl)-1,1':2':1''-terphenyl 91	155
6.3.12.1	1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol 96	155
6.3.12.2	4',5'-Dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl 100	155
6.3.12.3	4',5'-Bis(brommethyl)-1,1':2':1''-terphenyl 91	156
6.3.13	Synthese von 4',5'-Bis(brommethyl)-4,4''-bis(2-ethylhexyloxy)-1,1':2':1''-terphenyl 92	157
6.3.13.1	1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol 103	157
6.3.13.2	4-(2'-Ethylhexyloxy)phenyl-pinacolborolan 101	158
6.3.13.3	4,4''-Bis(2'-ethylhexyloxy)-4',5'-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl 104	159
6.3.13.4	4',5'-Bis(brommethyl)-4,4''-bis(2-ethylhexyloxy)-1,1':2':1''-terphenyl 92	160
6.4	Polymersynthesen	161
6.4.1	Optimierte <i>ortho</i> -PPV Synthese nach GILCH	161
6.4.2	Charakterisierung der synthetisierten Polymere mittels NMR und GPC	162
6.5	Trennung der Nebenprodukte	168
6.5.1	Charakterisierung der Nebenprodukte und Zwischenstufen	169
6.6	Probenpräparation für die <i>in-situ</i>-Tiefemperatur-NMR-Untersuchungen	172
	Umsetzung von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 43 :	173
	Umsetzung von 1,2-Bis(brommethyl)benzol 83 :	174
6.7	Herstellung organischer Leuchtdioden	174
	Reinigung der Substrate:	175
	Rotationsbeschichtung der Polymere:	175

Thermisches Bedampfen:		176
7	Anhang	177
7.1	Cyclovoltammogramme	183

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Grundaufbau einer organischen Leuchtdiode. ^[13]	4
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode mit den relevanten Prozessen: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination (3) und Lichtemission (4).	6
Abbildung 2.3:	JABLONSKI Energielevel-Diagramm mit elementaren Prozessen bei der Anregung und dem Zerfall der angeregten Zustände in einem π -konjugierten Molekül. ^[28]	8
Abbildung 2.4:	Möglicher Aufbau einer hoch-effizienten Mehrschichten OLED mit Injektions- (HIL, EIL), Transport- (HTL, ETL), Block- (HBL, EBL) und Emitter-Schicht (EML). Links: Schichtaufbau in einer OLED. Rechts: Zugehörige Energieniveau-Diagramm mit injizierten Ladungsträgern.....	10
Abbildung 2.5:	Zwei bekannte und effiziente Lochtransportschichten: m-MTDATA 1 für HTL-A und α -NPD 2 für HTL-E	12
Abbildung 2.6:	Strukturformeln von einigen effizienten ETL-Materialien: Alq ₃ 3 , PBD 4 und TPBI 5	13
Abbildung 2.7:	Eine Auswahl an fluoreszenten <i>small molecule</i> -Emitttern in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: BFA 6 , C545TB 7 und BSN 8	15
Abbildung 2.8:	Eine Auswahl an phosphoreszenten <i>small molecule</i> -Emitttern in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: (TF) ₂ Ir(pic) 9 , Ir(ppy) ₃ 10 und TLEC-027 11	16
Abbildung 2.9:	Zwei effiziente TADF-Emitter: Carbazol-dicyanobenzol-Derivat 4CzIPN 12 und Spirobifluoren 13	17
Abbildung 2.10:	Drei Konzepte zur Realisierung von Polymer-basierten Emitter-Materialien für POLEDs (links) mit entsprechenden Beispielvertretern (rechts): a) Seitenketten-verknüpfte Chromophore am Polymer; b) Isolierte Chromophore im Polymerrückgrat; c) Konjugierte Polymere.	18
Abbildung 2.11:	Strukturen von „ladder type“ Poly(<i>para</i> -phenylen) (LPPP) 16 und Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) 17	21
Abbildung 2.12:	Beispiele für einige <i>p</i> -PPV-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: MEH- <i>p</i> -PPV 24 , DB- <i>p</i> -PPV 25 , BUEH- <i>p</i> -PPV 26 und DiCN- <i>p</i> -PPV 27	27
Abbildung 2.13:	Struktur der verwendeten Monomere 41 und 42 zur Synthese von <i>o</i> -PPVs über die GILCH-Route. ^[135]	32
Abbildung 3.1:	Diagramm zur Verdeutlichung der Aufgaben dieser Dissertation.	33
Abbildung 4.1:	GPC-Chromatogramme von <i>o</i> -PPV poly-43 bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen (c _M).	37
Abbildung 4.2:	Polymerausbeute und Molekulargewicht (M _w) in Abhängigkeit der Monomerkonzentration (c(M)).	38
Abbildung 4.3:	GPC-Chromatogramme von <i>o</i> -PPV poly-43 , welches bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurde.	39
Abbildung 4.4:	¹ H-NMR Spektren (in CD ₂ Cl ₂ (*)) vom Polymer, das mit LDA 47 synthetisiert wurde (A) und von <i>o</i> -PPV poly-43 , das mit KO ^t Bu erhalten wird (B). Die Protonen-Signale des Phenylen-Vinyl-Polymerrückgrates sind farbig hervorgehoben.	42
Abbildung 4.5:	GPC-Chromatogramme von <i>o</i> -PPVs 44 , welche unter Variation der KO ^t Bu-Äquivalenten hergestellt wurden.	44
Abbildung 4.6:	GPC-Chromatogramme von <i>o</i> -PPVs poly-43 , die nach 1, 2 und 22 Stunden gefällt wurden.	45

Abbildung 4.7:	Fotos von Lösungen der Alkyloxy- <i>o</i> -PPVs (a-i) in THF (c = 50 mg/mL) bei Tageslicht (links) und unter UV-Lampe (366 nm, rechts).....	50
Abbildung 4.8:	Absorptionsspektren von <i>o</i> -PPVs poly-43 , 50-56 mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.	51
Abbildung 4.9:	Cyclovoltammogramm von poly-50 mit dem oxidativen und reduktiven Bereich und eingezeichneten Onset-Potentialen, aus denen sich über die dargestellten Formeln die HOMO/LUMO-Lagen berechnen lassen.	52
Abbildung 4.10:	Absorptions-(schwarz) und Emissionsspektrum (blau) von poly-43 in THF. Anregungswellenlänge für Emission:390 nm.	54
Abbildung 4.11:	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) der niedermolekularen Rückstände nR-43 , 49 – 54 aus den <i>o</i> -PPV-Synthesen nach GILCH unter Verwendung unterschiedlicher Alkyloxy-Substituenten.	56
Abbildung 4.12:	¹ H-NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) des niedermolekularen Rückstands nR-43 und der durch Säulenchromatographie isolierten Fraktionen (1 bis 4) samt berechneten Massenanteilen.	57
Abbildung 4.13:	¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) und ein Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum des Nebenproduktes 66 aus der 2. Fraktion mit farbig markierten Protonen-Signalen.....	58
Abbildung 4.14:	Strukturvorschläge 73 - 75 für das dimere cyclische Nebenprodukt, die auf Basis der durchgeführten 2D-NMR-Experimente erarbeitet wurden.....	61
Abbildung 4.15:	1,1-ADEQUATE-NMR-Spektrum (600 MHz, 300 K, CDCl ₃) und das anhand der Korrelationen bestimmten Strukturfragment.	62
Abbildung 4.16:	Vergleich des simulierten und experimentellen IR-Spektrums für das NP 75 (R=Me). Verwendete Basissätze: B3LYP/def2-TZVP.	63
Abbildung 4.17:	Kristallstruktur des racemischen Nebenproduktes 75 (R=Me).Oben links: Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle (orthorhombische Raumgruppe <i>Pca</i> 21) mit Z=4 Molekülen pro Zelle; unten links: Kristallpackung mit 2x2x2 Elementarzellen: oben rechts: Molekulare Geometrie von 75 mit anisotropen thermischen Ellipsoiden; unten rechts: X-Ray Struktur von 75 mit kalkulierten Struktur in Gelb (B3LYP/def2-TZVP).	64
Abbildung 4.18:	Ausschnitte aus den ¹ H-NMR Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) des dimeren Nebenproduktes 75 (R=Me) (frisch isoliert, nach 4 und nach 6 Tagen) zur Darstellung der Zersetzung nach 6 Tagen.	65
Abbildung 4.19:	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) des niedermolekularen Rückstandes, welcher nach dem Polymerisationsversuch mit 2 Äq. KO ^t Bu erhalten wurde. Die zur Strukturaufklärung relevanten Protonen-Signale des Bis(methoxy-methyl)benzol-Nebenproduktes 77 sind farbig markiert.....	66
Abbildung 4.20:	¹ H-NMR Spektren-Reihe (300 MHz, 300 K, CDCl ₃) der zeitlichen Umwandlung des Nebenproduktes (1 Tag) (rot) zum Dimer 75 (blau) nach 25 Tagen und anschließende Zersetzung.....	68
Abbildung 4.21:	¹ H-NMR Spektren (600 MHz, 183 K, THF-d ₈ (*)) der Reaktionslösung, ca. 5 Min (oben) und 30 Min (unten) nach Basenzugabe.	71
Abbildung 4.22:	Ausschnitt aus dem HSQC-NMR Spektrum (600 MHz, 183 K, THF-d ₈) der Reaktionslösung bei -90°C. In schwarz sind die Kopplungen der Monomer-Signale (M) und in Grün die Kopplungen der unbekannten Verbindung (mit ¹³ C-Verschiebung der Peaks) dargestellt. (*=Signale der Alkyloxy-Seitenkette).....	72
Abbildung 4.23:	Strukturen des <i>o</i> -Chinodimethans 69 und der Spiroverbindung 76 mit farblich gekennzeichneten Positionen, die für die zu erwartende Phase im HSQC-NMR Spektrum codieren (rot = CH-Kopplung; blau = CH ₂ -Kopplung).....	73

Abbildung 4.24:	¹ H-NMR Spektrenserie von der GILCH-Polymerisation des Monomers 43 , deren Verlauf im Spektrometer bei unterschiedlichen Temperaturen <i>in situ</i> verfolgt wurde.	73
Abbildung 4.25:	HSQC-NMR Spektren (600 MHz, 293 K, THF-d ₈) der Reaktionslösung samt ¹³ C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der niedermolekularen Verbindungen. A) Reaktionslösung direkt nach der ¹ H-NMR Serie. B) Reaktionslösung nach dem Filtrieren.	75
Abbildung 4.26:	¹ H-NMR Spektren (300 MHz, 300 K) vom niedermolekularen Rückstand aus dem Experiment mit 1 Äq. TEMPO in CD ₂ Cl ₂ (A) und 10 Äq. TEMPO in CDCl ₃ (B) sowie mögliche Reaktionswege vom Monomer 43 mit KO ^t Bu in Anwesenheit von TEMPO. Die gebildeten und in den ¹ H-NMR-Spektren identifizierten Produkte sind farbig markiert.....	78
Abbildung 4.27:	Grundzustandsgeometrien des <i>o</i> -Chinodimethans mit <i>E</i> - und <i>Z</i> -Konfiguration der CHBr-Gruppe (69 <i>E</i> und 69 <i>Z</i>) sowie berechnete relative Energien (Δ <i>H</i> und Δ <i>G</i>).....	81
Abbildung 4.28:	Bildung von Benzocyclobutan 82 : Übergangszustände TS _{69<i>E</i>→82} (links), TS _{69<i>Z</i>→82} (mitte) und Benzocyclobutangeometrie 82 (rechts).....	82
Abbildung 4.29:	Zwei Übergangszustände bei der Dimerisierung von <i>o</i> -Chinodimethan 69 : TS(<i>endo</i> , <i>tail-to-tail</i>) (links) und TS(<i>exo</i> , <i>tail-to-tail</i>) (rechts).....	83
Abbildung 4.30:	Energiediagramm (relativ zum <i>o</i> -Chinodimethan 69<i>E</i>) für die Übergangszustände bei der Dimerisierung von <i>o</i> -Chinodimethan 69 mit farbig gekennzeichneten Strukturen einiger Übergangszustände (TS) (UB3LYP/def2-TZVP, PCM Lösungsmittel THF).	84
Abbildung 4.31:	Energieniveaudiagramm (relativ zu <i>o</i> -Chinodimethan 69<i>E</i>) für die Übergangszustände und Grundzustände einiger Reaktionswege ausgehend vom Monomer 49 unter Einwirkung von KO ^t Bu (Enthalpie (Δ <i>H</i> in grün) und freie Enthalpie (Δ <i>G</i> in orange)). Alle Molekülgeometrien wurden mit UB3LYP/def2-TZVP Basissätzen optimiert (außer 82 und 70 , die nur auf die B3LYP Geometrien beschränkt wurden).	85
Abbildung 4.32:	¹ H-NMR Spektrum (500 MHz, 300 K, CD ₂ Cl ₂ (*)) von " poly-83 ", welches nach einer GILCH-Polymerisation des Monomers 83 erhalten wurde.	88
Abbildung 4.33:	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren (500 MHz, 300 K, CD ₂ Cl ₂ (*)) von " poly-83 ", welches nach 26 h bei RT (oben) bzw. nach 21 h bei RT und 68 h zum Rückfluss (unten) gefällt wurde.....	89
Abbildung 4.34:	Vergleich der GPC-Chromatogramme (gegen PS-Standard) von " poly-83 ", das mit 6 Äq. KO ^t Bu bei RT (blau), 4 Äq. KO ^t Bu bei RT (schwarz) und zusätzlich weitere 68 h zum Rückfluss erhitzt (rot), synthetisiert wurde.	90
Abbildung 4.35:	HSQC-NMR Spektrum (500 MHz, 300 K, CD ₂ Cl ₂) von " poly-83 " mit gekennzeichneten CH ₂ -Signalen.	91
Abbildung 4.36:	MALDI-ToF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol, Salz: AgNO ₃) von " poly-83 ".	93
Abbildung 4.37:	Strukturen mit entsprechender Molmasse einer Wiederholungseinheit von <i>o</i> -PPV 28 und Polymer 84 , das eine Tolan- <i>bis</i> -benzyl-Wiederholungseinheit aufweist.	93
Abbildung 4.38:	¹ H-NMR Spektren (600 MHz, 193 K, THF-d ₈ (*)) der Reaktionslösung ca. 5 Min (oben) und 30 Min (unten) nach Basenzugabe.	95
Abbildung 4.39:	Struktur der Spiroverbindung 85	95
Abbildung 4.40:	¹ H-NMR-Spektrenserie (600 MHz, THF-d ₈) der GILCH-Polymerisation des Monomers 83 , deren Verlauf im Spektrometer bei unterschiedlichen Temperaturen <i>in situ</i> verfolgt wurde.	97
Abbildung 4.41:	HMBC-NMR Spektrum (600 MHz, 243 K, THF-d ₈) der Spiroverbindung 85 mit vergrößerten Bereichen (A und B), in denen die zur Strukturaufklärung	

	wichtigen Korrelationen mit Pfeilen entsprechender Farbe gekennzeichnet sind.	98
Abbildung 4.42:	GPC-Chromatogramme von <i>o</i> -PPV poly-90 bei unterschiedlichen Monomer-Konzentrationen (c_M).	106
Abbildung 4.43:	Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren (links; 500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) und GPC-Chromatogramme (rechts) von poly-90 des gesamten Molmassenbereichs und der hochmolekularen 1. Fraktion.	107
Abbildung 4.44:	Fotos von gefälltem poly-90 und in einer THF-Lösung bei Tageslicht (links) und unter UV-Lampe (366 nm, rechts).	109
Abbildung 4.45:	Absorptions-(schwarz) und Emissionsspektrum (blau) von poly-90 in THF. Anregungs-wellenlänge für Emission: 360 nm.	109
Abbildung 4.46:	$^1\text{H-NMR}$ Spektren (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2 (*)) der Aryl-substituierten Monomere und Polymere: 91 und poly-91 (links); 92 und poly-92 (rechts).	114
Abbildung 4.47:	GPC-Chromatogramme von poly-91 und poly-92	115
Abbildung 4.48:	Rechts: GPC-Chromatogramme der gesamten aus der Synthese resultierenden Molmassenverteilung des poly-92 und der ersten, höchstmolekularen Fraktion. Links: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) dieser Fraktion samt der Signalzuordnung.	116
Abbildung 4.49:	Absorptionsspektren (links) und Fotos (rechts) von poly-91 und poly-92 gelöst in THF bei Tageslicht und unter UV-Lampe (366 nm).	116
Abbildung 4.50:	<i>o</i> -PPVs poly-43 und poly-90 sowie <i>p</i> -PPV poly-105 , welche in organischen Leuchtdioden untersucht wurden.	119
Abbildung 4.51:	Vergleich der LIV-Kurven der hergestellten OLEDs mit poly-43 , welches vier Tage bei RT (RT) bzw. bei 45°C (45°C) gerührt wurde, und poly-90	120
Abbildung 4.52:	Lumineszenz-Effizienz der untersuchten OLEDs (links) und ein Foto des Substrates mit poly-43 als Emitter-Material (rechts) mit in Gelb eingezeichneten 4 Pixeln.	121
Abbildung 4.53:	Lumineszenz-Effizienzen von Dioden mit poly-43 (links) und poly-90 (rechts) unterschiedlicher Schichtdicken.	123
Abbildung 4.54:	Energieniveau-Diagramme der hergestellten OLED-Architekturen mit poly-43 (A) und mit poly-90 (B) als Emitter-Material.	124
Abbildung 4.55:	Vergleich der Lumineszenz-Effizienzen der hergestellten Dioden mit unterschiedlichen <i>o</i> -PPVs (poly-43 und poly-90), Kathodenmaterialien und TPBi 5 als Lochblockschicht.	125
Abbildung 4.56:	DSC-Kurven von poly-43 , -50 und -53 mit Glasübergangstemperaturen (T_g).	126
Abbildung 4.57:	Vergleich der Profile der Dioden mit unterschiedlichen Materialien: A) auf dem Polymerfilm und B) auf den Pixeln mit aufgedampften Material.	127
Abbildung 5.1:	Strukturen von <i>p</i> -PPV und <i>o</i> -PPV.	129
Abbildung 5.2:	Nachgewiesene Nebenprodukte 66 , 75 und 78 sowie die Spiro-verbindung 76	130
Abbildung 5.3:	Koordinaten von poly-43 und poly-90 sowie vom <i>p</i> -PPV im CIE-Normvalenzsystem (CIE 1931).	132
Abbildung 5.4:	Leuchtender Pixel einer mit poly-43 hergestellten OLED (Deviceaufbau: ITO/PEDOT:PSS/ poly-43 /Ca/Al).	133
Abbildung 6.1:	Schematisches Bauteil-Layout der verwendeten Substrate mit 4 aktiven Pixel. Links: balkenförmige Struktur der verwendeten, kommerziell erhältlichen ITO-Glassubstrate. Mitte: L-förmige Struktur der aufgedampften Kathode, die zu vier aktiven Pixel führt. Rechts: Seitenansicht des fertigen Bauteils.	174

Verzeichnis der Schemata

Schema 2.1:	Darstellung von <i>p</i> -PPV 14 nach der Precursor-Route (oben) und bekannte Precursor-Routen mit entsprechenden Abgangsgruppen X ₁ und X ₂ (unten).	23
Schema 2.2:	Mechanismus der <i>p</i> -PPV-Synthese nach GILCH mit niedermolekularen Nebenprodukten 22 und 23	25
Schema 2.3:	Eine Übersicht der Defektstrukturen bei der <i>p</i> -PPV-Synthese nach GILCH: Benzylhalogenid-Defekt (a), cis-Defekt (b), Vinylhalogenid-Defekt (c) und Tolan-bis-benzyl-Defekt (TBB) (d).	26
Schema 2.4:	Synthese von <i>o</i> -PPV Homopolymer 28 ausgehend vom Benzocyclobutan-Derivat 29	29
Schema 2.5:	Elektrochemische Synthese von <i>o</i> -PPV 28 ausgehend von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom- <i>o</i> -xylol 32	30
Schema 2.6:	Synthese von alternierenden Copolymeren 33-35 aus <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Monomeren 36-40	31
Schema 4.1:	Synthese des Monomers 43 und dessen Polymerisation zu <i>o</i> -PPV poly-43	35
Schema 4.2:	Versuche zur <i>o</i> -PPV-Synthese mit unterschiedlichen Basen: DBU 46 , LiO ^t Bu und LDA 47	41
Schema 4.3:	Synthetisierte Monomere 43, 49-56 mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.	48
Schema 4.4:	GILCH-Polymerisation der <i>o</i> -PPVs poly-43,49-56 mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.	48
Schema 4.5:	Reaktion von <i>o</i> -Chinodimethan 30 zu der Spiroverbindung 67 , die anschließend zum Dibenzocyclooctadien 68 weiter reagiert. ^[127-128, 145]	59
Schema 4.6:	Nebenprodukte 71, 72 , die ausgehend vom <i>o</i> -Chinodimethan 69 über die Spiroverbindung 70 entstehen könnten, die jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnten.	60
Schema 4.7:	Mechanistische Überlegungen zur Bildung der potentiellen Nebenprodukte 73-75	61
Schema 4.8:	Mechanistische Überlegungen zur Bildung der Nebenprodukte 78 und 75	69
Schema 4.9:	Mögliche Reaktionspfade ausgehend vom Monomer 43 unter Einwirkung von KO ^t Bu: A) GILCH-Polymerisation zum <i>o</i> -PPV poly-43 ; B+C) experimentell nachgewiesene Nebenprodukte 75 und 78 , die aus dem DA-Produkt 76 erhalten werden (in blau); B+D) anhand der Literatur mögliches DA-Produkt 70 , welches zu 71 weiter abreagiert; E) Rückreaktion zum Benzocyclobutan 82 aus dem in der Literatur durch thermische Energiezufuhr das <i>o</i> -Chinodimethan erzeugt wird.	80
Schema 4.10:	Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung 85 : DIELS-ALDER-Reaktion zu poly-86 mit farblich gekennzeichneten neu entstandenen Bildungen.	99
Schema 4.11:	Gleichgewichtstrukturen der Spiroverbindung 85	100
Schema 4.12:	Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung 85 : Radikalisches Kettenwachstum von 85a mit farblich gekennzeichneten neu entstandenen Bindungen.	100
Schema 4.13:	Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung 85 : Radikalisches Kettenwachstum von 85 zum stark substituierten Polyacetylen poly-85	101
Schema 4.14:	Alkyl- 90 und Aryl-substituierte Monomere 91 und 92 und entsprechende <i>o</i> -PPV poly-90, -91 und -92	104
Schema 4.15:	Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexyl)benzol 90 ausgehend von 1,2-Dichlorbenzol 93	105

Schema 4.16:	GILCH-Polymerisation des Ethylhexyl-substituierten Monomers 90 zum o-PPV poly-90	105
Schema 4.17:	Allgemeine Retrosynthese zu den Monomeren 91 und 92	111
Schema 4.18:	Synthese des Monomeren 91	112
Schema 4.19:	Synthese des Monomeren 92	113
Schema 4.20:	GILCH-Polymerisation der Aryl-substituierten Monomere 91 und 92	113
Schema 5.1:	Quantitative Umsetzung des Monomeren 83 zur Spiroverbindung 85 und anschließende Polymerisation zu " poly-83 " mit einem Strukturvorschlag (poly-85).....	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Monomer-Konzentration (c_M).....	37
Tabelle 4.2:	Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Temperatur.....	39
Tabelle 4.3:	Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der KO ^t Bu-Äquivalente.	43
Tabelle 4.4:	Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Reaktionszeit nach Basenzugabe.	45
Tabelle 4.5:	Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Abgangsgruppe.	46
Tabelle 4.6:	Ausbeuten (X) und Molmassen von synthetisierten o-PPVs poly-43 , poly-49 – 56 mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.	49
Tabelle 4.7:	Optische Bandlücke ($\Delta E_{g,abs}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von o-PPVs mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten poly-43 , 50-56	52
Tabelle 4.8:	GPC-Ergebnisse für das " poly-83 ", das unter verschiedenen Bedingungen synthetisiert wurde.	90
Tabelle 4.9:	Ergebnis der Elementaranalyse von " poly-83 " und daraus berechnete Äquivalente.	92
Tabelle 4.10:	Polymerausbeute (X) und Molmassen von poly-90 in Abhängigkeit der Monomer-Konzentration (c_M).	106
Tabelle 4.11:	Optische Bandlücke ($\Delta E_{g,abs}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von poly-90	110
Tabelle 4.12:	GPC-Ergebnisse von poly-91 und poly-92	115
Tabelle 4.13:	Optische Bandlücke ($\Delta E_{g,abs}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von poly-91 und poly-92	117
Tabelle 6.1:	Unter optimierten Bedingungen umgesetzte Monomere.	162
Tabelle 6.2:	Parameter der Rotationsbeschichtung für die verwendeten Polymere.	176

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AcOH	Essigsäure
ADEQUATE	<i>adequate double quantum transfer experiment</i>
ADMET	Acyclische Dienmetathese Polykondensation
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR-IR	<i>attenuated total reflection</i> Infrarotspektroskopie
Äq.	Äquivalente
BL	<i>blocking layer</i>
c_x	Konzentration
CIE	Commission internationale de l'éclairage
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tag(e)
D	Diffusionskoeffizient
DA	DIELS-ALDER
DBE	Doppelbindungsäquivalente
DBU	1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DOS	<i>density of states</i>
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i>
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
E_a	Elektronenaffinität
E_g	Bandlücke
$E_{\text{onset,ox}}$	Onset-Potential der Oxidation
$E_{\text{onset,red}}$	Onset-Potential der Reduktion
EI-MS	Elektronenstoßionisation Massenspektrometrie
EIL	<i>electron injection layer</i>
EML	<i>emissive layer</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
ETL	<i>electron transport layer</i>
EtOH	Ethanol
G	freie Enthalpie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
H	Enthalpie

HH	<i>head-to-head</i>
HIL	<i>hole injection layer</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HT	<i>head-to-tail</i>
HTL	<i>hole transport layer</i>
IC	<i>internal conversion</i>
I _p	Ionisationspotential
INADEQATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>
IR	Infrarot
ISC	<i>intersystem crossing</i>
ITO	indium-tin oxide
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LCD	<i>liquid crystal display</i>
LDA	Lithium-diisopropylamid
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
LiO ^t Bu	Lithium- <i>tert</i> -butanolat
LIV	<i>light-current-voltage</i>
LPPP	„ladder type“ Poly(<i>para</i> -phenylen)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI-ToF-MS	<i>matrix assisted laser desorption ionization — time of flight mass spectrometry</i>
MeOH	Methanol
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i>
NR	<i>non-radiativ relaxation</i>
nR	Niedermolekularer Rückstand
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
<i>o</i> -PPV	Poly(<i>ortho</i> -phenylen vinylen)
P _n	Polymerisationsgrad
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PF	Polyfluoren
PFO	Poly(9,9-dioctylfluoren)

PET	Poly(ethyleneterephthalat)
PLQY	<i>photoluminescence quantum yields</i>
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
<i>p</i> -PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen vinylen)
PS	Polystyrol
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
PSS	Poly(styrolsulfonat)
RISC	<i>reverse intersystem crossing</i>
ROMP	Ring-öffnende Metathese Polymerisation
RT	Raumtemperatur
S _x	Singulett-Zustände
SEC-MALLS	<i>size exclusion chromatography - multiple angle laser light scattering</i>
SCE	Standard-Calomel-Elektrode
SM	<i>small molecules</i>
T _g	Glasübergangstemperatur
T _x	Triplett-Zustrände
TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i>
TBB	Tolan-bis-benzyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TH	<i>tail-to-head</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOCSY	<i>total correlated spectroscopy</i>
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1- <i>H</i> -benzimidazole)
TS	<i>transition state</i>
TT	<i>tail-to-tail</i>
TTA	Triplett-Triplett-Auslöschung
UV	Ultraviolett
ÜM	Übergangsmetall
V	Volumen
VR	<i>vibrational relaxation</i>
<i>w</i>	Gewicht
X	Ausbeute
XRD	X-ray diffraction
λ	Wellenlänge

1 Einleitung

Viele Jahrzehnte waren Kunststoffe nur als Isolatoren bekannt, deren Aufgabe unter anderem darin bestand, einer bestimmten Form die notwendige mechanische Eigenschaft zu verleihen. Diese Sichtweise änderte sich zunehmend mit der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von dotiertem Polyacetylen im Jahre 1977 durch HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA.^[1-2] So wurde durch chemische Behandlung mit Chlor, Brom und Iod aus dem *trans*-konjugierten Polyacetylen geringer Leitfähigkeit ein Material erzeugt, dessen Leitfähigkeit bis zu 10^5 S/m betrug (im Vgl. Silber, Kupfer $\sim 10^8$ S/m). Diese Pionierarbeit wurde im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet. Obwohl das dotierte Polyacetylen aufgrund seiner Instabilität keine kommerzielle Anwendung erlangte, lieferte der Ansatz, elektrische Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren durch Dotierung zu erzeugen, neue Inspirationen und Möglichkeiten für Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der organischen Elektronik.

In den nachfolgenden Jahren erlebte die Optoelektronik, vor allem die optische Erzeugung und Verarbeitung von Informationen, einen enormen Aufschwung. Dieser war nicht zuletzt auch der Entdeckung der Elektrolumineszenz in anorganischen Verbindungen 1962 durch HOLONYAK^[3] und des elektro-optischen Effektes von Flüssigkristallen im Jahr 1968 durch HEILMEIER^[4] zu verdanken. Mit diesen Verbindungen bot sich nun die Möglichkeit, flache und kompakte Flüssigkristallbildschirme (*liquid crystal display*, LCD) herzustellen. Obwohl 1963 auch bereits durch POPE^[5] die Elektrolumineszenz mit hoher Quanteneffizienz in Anthracen-Kristallen entdeckt wurde, verzögerte sich die Entwicklung der organischen Leuchtdioden, was vor allem an der enorm hohen Arbeitsspannung von 100 V und mehr lag.^[6] Erst 20 Jahre später wurde bei Kodak^[7] (von TANG und VANSLYKE) die erste organische Leuchtdiode (*organic light emitting diode*, OLED) auf Basis kleiner Moleküle (*small molecules*, SM) mit einer Arbeitsspannung unter 10 V entwickelt, die im Gegensatz zu Flüssigkristallbildschirmen ohne Hintergrundbeleuchtung auskam. Ein Problem stellte jedoch die Langzeitstabilität der aufgedampften organischen Filme dar, die zur Rekristallisation und anderen strukturellen Veränderungen neigten. Eine

Möglichkeit zur Erhöhung der strukturellen Stabilität wurde im Übergang von kleinen Molekülen zu Makromolekülen gesehen.

Es dauerte nicht lange, bis die Elektrolumineszenz auch bei konjugierten Polymeren entdeckt wurde und Poly(*para*-phenylen vinylen) 1990 von BURROUGHES^[8] in der ersten Polymer-basierten OLED als Licht-Emitter für die Bilderzeugung eingesetzt wurde. Durch den Einsatz von polymeren Materialien ergaben sich gegenüber kleinen Molekülen viele Vorteile hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und Bauteilgeometrie. Polymere können kostengünstig aus Lösung prozessiert werden (auch großflächig) und ermöglichen aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften eine flexible Bauweise.^[9-10] Dies führte 1992 durch GUSTAFSSON^[11] zur Entwicklung der ersten flexiblen OLED auf einem Poly(ethylenterephthalat)-Substrat. Als Kontaktschicht zur Löcher-Injektion wies diese OLED Polyanilin und als aktive Elektrolumineszenzschicht Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen) auf.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden und der zunehmende Bedarf an nachhaltigkeitsorientiertem optischen Informationsaustausch zeigten immer mehr Limitierungen der etablierten LCD-Technologie auf. Vor allem im Hinblick auf Effizienz, Stromverbrauch, Reaktionszeit, Betrachtungswinkel, Kontrast und Gewicht ist die OLED-Technologie deutlich überlegen. So können bereits einige Produkte kommerziell erworben werden. Beispielsweise brachte LG 2013 den 55“ curved OLED-TV (EA9809) auf den Markt, der unter anderem in den Kategorien Umweltverträglichkeit und Energieeffizienz ausgezeichnet wurde. Weiterhin sind auch einige kommerziell erhältliche Smartphones mit OLED-Bildschirmen ausgestattet (z.B. Samsung Galaxy S7 und S7 Edge, Huawei Honor Note 8, etc.), die zu den besten *touch*-Displays der heutigen Zeit zählen.

Obwohl die LCD-Technologie in allen genannten Punkten deutlich schlechter abschneidet, nimmt diese aktuell noch die Führungsposition am Markt ein. Trotz einiger kommerzieller Erfolge ist die geringe Verbreitung der OLED-Technologie durch einige entscheidende und bislang ungelöste Probleme begründet. Vor allem mangelt es im Bereich der Polymer-basierten OLEDs an langzeitstabilen Materialien mit hoher Effizienz und Farbstabilität. Deshalb basieren kommerziell erhältliche organische Leuchtdioden ungeachtet der verwendeten kostenintensiven Aufdampfverfahren beim Herstellungsprozess bislang noch hauptsächlich auf kleinen Molekülen, den bereits erwähnten SMOLEDs.^[9, 12]

Die zunehmende Etablierung der polymeren OLED-Technologie ist somit Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Dabei werden nicht nur bereits gebräuchliche Polymerklassen untersucht und optimiert, es ist weiterhin auch ein Bedarf an neuen, synthetisch einfach zugänglichen und gut zu verarbeitenden Materialien gegeben. Vor allem die Suche nach stabilen, hocheffizienten, strahlend-blauen polymeren Emitter-Materialien auf Grundlage der Poly(phenylen vinylene) dauert noch an und bildet den Fokus der vorliegenden Arbeit.

2 Stand der Forschung

2.1 Organische Leuchtdioden

Der einfachste Aufbau einer organischen Leuchtdiode ist durch eine einzige, ca. 100 nm dünne Schicht eines organischen Emitter-Materials zwischen zwei Elektroden gekennzeichnet (Abbildung 2.1).

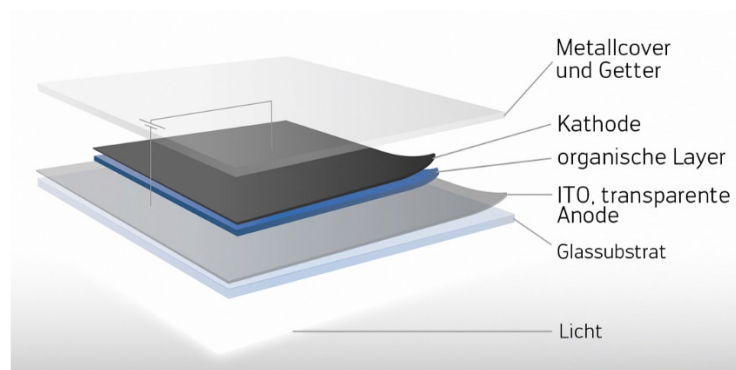


Abbildung 2.1: Grundaufbau einer organischen Leuchtdiode.^[13]

Um die Auskopplung von Licht aus dem Bauteil gewährleisten zu können, muss mind. eine der Elektroden transparent sein. Zu diesem Zweck hat sich aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit, Transparenz und Härte sowie gutem Haftvermögen auf verschiedenen Substraten Indium-Zinn-Oxid (*indium-tin oxide*, ITO) als Anodenmaterial bewährt.^[14] Dieses wird als eine dünne Schicht meist auf einem Glaträger aufgebracht. Zur Herstellung flexibler OLEDs werden transparente polymere Substrate, wie beispielsweise Poly(ethylenterephthalat) (PET), verwendet. Solche Substrate besitzen jedoch verglichen mit Glas schlechtere thermische und mechanische Eigenschaften und sind mit dem herkömmlichen ITO-Abscheidungsprozess aufgrund der hohen Depositionstemperatur bzw. der *post-annealing* Temperatur ($>200^{\circ}\text{C}$) inkompatibel.^[15] Als mögliche alternativen Anodenmaterialien haben sich Gold^[16], Goldoxide^[17] oder Graphen^[18] bewährt. Um als Anodenmaterial fungieren zu können, müssen die Materialien neben der hohen Leitfähigkeit auch eine große Austrittsarbeit (Φ_w) aufweisen (z.B. ITO: $\Phi_w \sim 4.7 \text{ eV}$, Gold: $\Phi_w = 5.1 \text{ eV}$).^[18-19] Zum Erreichen hoher Effizienzen muss die Ladungsträgerinjektion zwischen der Elektrode und dem Emitter-

Material möglichst niedrige Barrieren aufweisen, sodass eine Anpassung der Grenzorbitale notwendig ist. Beim ITO werden die Grenzorbitale durch Beschichtung mit einem leitfähigen Polymer weiter an das Emitter-Material angepasst. Dabei hat sich der Komplex aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als besonders geeignet erwiesen, da es eine noch größere Austrittsarbeit aufweist ($\Phi_w = 5.2$ eV).^[20] Weiterhin wird die raue ITO-Oberfläche geglättet und der Kontakt zwischen den Schichten verbessert. Durch diese zusätzliche Schicht wird die Effizienz und die Lebensdauer des Bauteils signifikant erhöht.^[21]

Für Kathodenmaterialien ist eine niedrige Austrittsarbeit erforderlich. Diese ist beispielsweise bei unedlen Metallen wie Calcium ($\Phi_w = 2.9$ eV), Magnesium ($\Phi_w = 3.7$ eV) oder Aluminium ($\Phi_w = 4.3$ eV) gegeben.^[19] Um die Injektionsbarrieren, die sogenannten Schottky-Barrieren, zwischen dem Metall und dem Halbleiter zu reduzieren, wird oft eine selbstorganisierende Schicht eines polaren Materials eingebracht. Diese soll das lokale elektrische Feld an der Kontaktfläche erhöhen und somit die Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen durch die Grenzflächenbarriere verbessern.^[22] Dazu eignen sich besonders Fluoride, Oxide oder Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle, wobei Lithiumfluorid am häufigsten verwendet wird.^[23-24] Generell sind Kathodenmaterialien aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit sehr oxidationsempfindlich. Sie müssen daher mit einer zusätzlichen Schicht eines weniger oxidationsempfindlichen Metalls geschützt sowie das ganze Bauteil vor Umwelteinflüssen inert verkapselt werden.

Mit diesem Aufbau kann durch Anlegen einer hinreichenden positiven Spannung (dabei sind die Anode positiv und die Kathode negativ gepolt) die organische Leuchtdiode betrieben werden. Die dabei ablaufenden Prozesse sind im Folgenden aufgeführt.

2.1.1 Funktionsweise einer OLED

Prinzipiell laufen während des Betriebes einer OLED vier grundlegende Prozesse ab: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger (3) und Emission von Licht (4) (Abbildung 2.2).^[25]

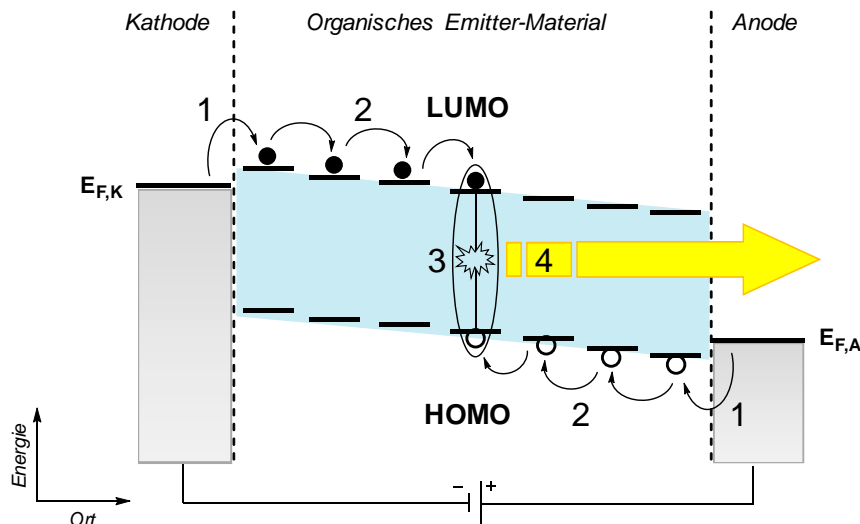


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode mit den relevanten Prozessen: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination (3) und Lichtemission (4).

Für die Ladungsträgerinjektion (1) ist die Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien entscheidend. Dabei soll die Fermi-Energie des Anodenmaterials ($E_{F,A}$) gut an das Niveau der höchsten besetzten π -Molekülorbitale (HOMO-Niveau, engl.: *highest occupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters angepasst werden, um die Injektionsbarriere für positive Ladungsträger, die sogenannten „Löcher“, niedrig zu halten. Für Kathodenmaterialien soll die Fermi-Energie ($E_{F,K}$) mit dem Niveau der niedrigsten unbesetzten π -Molekülorbitale (LUMO-Niveau, engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) des organischen Halbleiters übereinstimmen, um gute Elektroneninjektion zu gewährleisten. Im Idealfall sind die Injektionsbarrieren gleich Null, sodass ein Ohm'scher Kontakt vorliegt. Im Realfall ist die Differenz der Energieniveaus zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter ungleich Null und es bilden sich Schottky-Barrieren aus.^[26] Niedrige Injektionsbarrieren können durch thermische Emission, Feldemission (bzw. Tunnelinjektion) oder deren Kombination - thermionische Feldemission - überwunden werden. Ein erweitertes Modell geht zusätzlich von Hüpf-Prozessen (engl.: *hopping*) vom Metall in den organischen Halbleiter entlang der lokalisierten Zustände aus.^[27] Solche Hüpf-Prozesse bestimmen auch den Ladungsträgertransport (2) entlang der Grenzorbitale eines organischen Halbleiters.

Durch das Anlegen einer Spannung bildet sich ein elektrischer Feldgradient aus, und die injizierten Ladungsträger wandern über Hüpf-Prozesse zu der entgegengesetzten

Elektrode und somit aufeinander zu. Aus chemischer Sicht handelt es sich bei den Hüpf-Prozessen um eine Abfolge von Redox-Reaktionen. Das Radikalanion geht dabei von einem lokalen Aufenthaltsort im organischen Halbleiter zum nächsten über, wobei die neue Position reduziert und die alte oxidiert wird. Für Radikalkationen wird die ursprüngliche Position oxidiert und die neue reduziert. Diese Hüpf-Prozesse finden für Radikalanionen in den LUMO-Niveaus und für Radikalkationen in den HOMO-Niveaus statt und sind von der Energiedifferenz und Distanz der lokalen Zustände zueinander abhängig. Das Hüpfen auf einen Zustand höherer Energie ist mit zusätzlicher Energiezufuhr verbunden und dadurch unwahrscheinlich, das Hüpfen auf einen entfernten lokalen Zustand ist durch die Lokalisationslänge limitiert.

Die Energiezustände, die an dem Hüpf-Mechanismus beteiligt sind, lassen sich als Bänder, genauer gesagt als Zustandsdichteverteilung (*density of states*, DOS) in Form einer Gaußkurve, angeben.^[28] Die Breite dieser Verteilung ist von den intermolekularen Wechselwirkungen und dem Grad der Unordnung abhängig.^[26] Die Beweglichkeit der Ladungsträger in einem amorphen organischen Halbleiter ist meist um mehrere Größenordnungen kleiner als in anorganischen, kristallinen Materialien. Dies ist auf die ungeordnete Struktur und unvermeidbare Verunreinigungen zurück zu führen. Weiterhin ist die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke abhängig und nimmt ab, sobald die Temperatur bzw. die Feldstärke kleiner werden.^[26]

Treffen die entgegengesetzt geladenen Ladungsträger aufeinander, so führt die Coulomb-Wechselwirkung dazu, dass sie sich zu einem elektrisch neutralen angeregten Zustand, dem Exciton, rekombinieren (3). Die Löcher und Elektronen bleiben über die Excitonbindungsenergie, die Werte größer als 1 eV annehmen kann, aneinander gebunden und haben nur eine begrenzte Lebensdauer von einigen Nanosekunden.^[29] Dabei werden, je nach Gesamtspin (S), Singulett (S_1) ($S=0$) und Triplett (T_1) ($S=1$) Excitonen gebildet. Für den Gesamtspin $S=0$ ist dabei nur eine Spinkonfiguration realisierbar und für den Gesamtspin $S=1$ sind drei mögliche Anordnungen gegeben, sodass Triplett-Excitonen mit dreifacher Wahrscheinlichkeit gegenüber Singulett-Excitonen gebildet werden. Die angeregten Zustände sind sehr kurzlebig und relaxieren in die elektronisch günstige Konfiguration. Dies kann strahlend erfolgen, was zur Elektrolumineszenz führt (4), oder strahlungslos. Eine schematische Darstellung der

Relaxations-Prozesse von angeregten Zuständen ist in Abbildung 2.3 in einem JABLONSKI-Diagramm gezeigt.

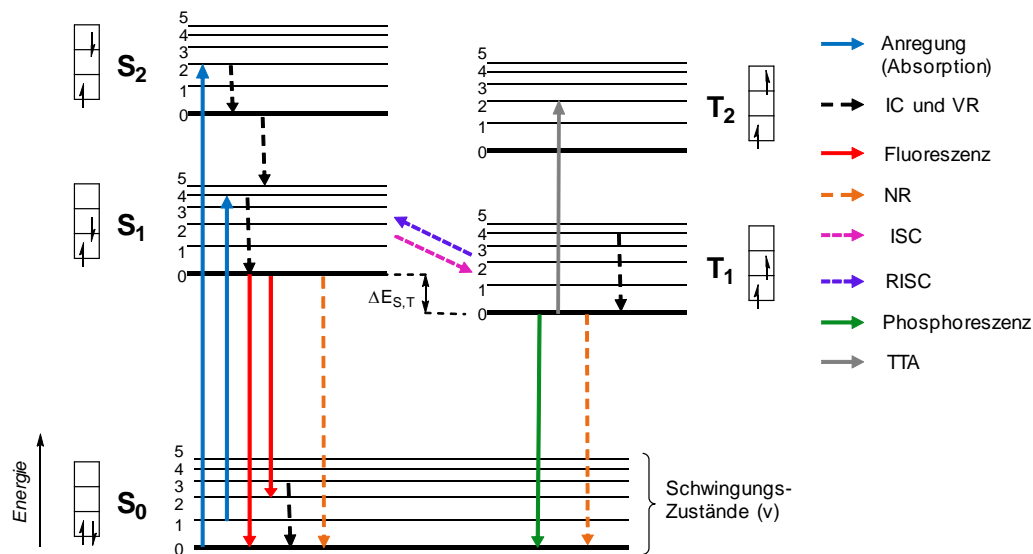


Abbildung 2.3: JABLONSKI Energielevel-Diagramm mit elementaren Prozessen bei der Anregung und dem Zerfall der angeregten Zustände in einem π -konjugierten Molekül.^[28]

Die Singulett-Zustände (S_0 , S_1 , S_n) und die Triplett-Zustände (T_1 , T_2 , T_m) sind in Schwingungszustände ($v=0, 1, 2$, etc.) aufgespalten. Der Übergang von einem höherenergetischen Schwingungszustand in einen niederenergetischen erfolgt strahlungslos und wird innerhalb eines Spin-Zustandes als vibronische Relaxation (engl.: *vibrational relaxation*, VR) und zwischen den Spin-Zuständen als interne Umwandlung (engl.: *internal conversion*, IC) bezeichnet. Das in S_1 -Zustand angeregte Molekül kann nun ohne Änderung der Multiplizität entweder strahlungslos (engl.: *non-radiativ relaxation*, NR) oder unter Emission von Licht in den Grundzustand (S_0) relaxieren. Dieser Vorgang wird als Fluoreszenz bezeichnet und die Wellenlänge des emittierenden Lichtes ist von der Breite der Bandlücke des Emitter-Materials abhängig. Aus dem angeregten S_1 -Zustand kann unter Spin-Umkehr (ermöglicht durch Spin-Bahn-Kopplung) auch der Übergang in den energetisch leicht abgesenkten Triplett-Zustand (T_1) erfolgen. Dabei handelt es sich um einen ISC-Übergang (engl.: *intersystem crossing*, ISC), einem strahlungslosen Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Bei einer sehr niedrigen Energiedifferenz zwischen dem angeregten T_1 - und S_1 -Zustand (ΔE_{ST}) kann in bestimmten Fällen, auf die in Kapitel 2.2.1 näher eingegangen wird, auch der umgekehrte ISC-Übergang (engl.: *reverse intersystem*

crossing, RISC) erfolgen. In den meisten Fällen kann diese Energiedifferenz jedoch nicht überwunden werden, sodass die angeregten Zustände in dem energetisch abgesenkten T_1 -Zustand verbleiben. Der Übergang vom T_1 -Zustand in den S_0 -Zustand unterschiedlicher Multiplizität ist nach den Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge (keine Änderung des Gesamtspins) quantenmechanisch verboten. Das kann dazu führen, dass durch die relativ langen Lebenszeiten der angeregten Triplett-Zustände konzentrationsbedingte Quenching-Prozesse (z.B. Triplett-Triplett-Auslöschung, TTA) stattfinden. Bei hinreichend starker Spin-Bahn-Kopplung können jedoch Triplett-Zustände entgegen des Spielverbots unter Strahlungsemission, der Phosphoreszenz, oder durch einen strahlungslosen Zerfall (NR) in den S_0 -Zustand relaxieren. Aus diesem Grund lässt sich die Phosphoreszenz im Vergleich zur spinerlaubten Fluoreszenz, welche in der Regel auf einer Nanosekundenskala abläuft, deutlich länger beobachten (zwischen 10^{-6} - 10^2 s).^[30] In diesem Fall werden „schwere Atome“ - Atome mit großer Kernladungszahl – wie beispielsweise Iridium^[31] oder Platin^[32] in organische Moleküle eingebaut. Diese Atome haben eine hinreichend starke Spin-Bahn-Kopplung, sodass die Elektronenspins partiell entkoppelt werden und so ein deutlich schnellerer Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ermöglicht wird. Einen detaillierten Überblick über die verschiedenen Emitter-Materialien wird genauer in Kapitel 2.2 gegeben.

Die erläuterten Prozesse, die während des Betriebs einer OLED ablaufen zeigen, dass die organische Schicht mehrere Funktionen erfüllen muss, um hohe Effizienz zu erfüllen. Die Energieniveaus sollen möglichst an die Fermi-Energieniveaus der Elektroden angepasst sein, damit die Injektionsbarrieren möglichst gering sind. Die Ladungsträgermobilität für Löcher und Elektronen sollte annähernd gleich sein um elektrodennahe Rekombination mit strahlungsloser Energieabgabe (Quenching von Excitonen) an diese zu verhindern.^[33] Die meisten organischen elektrolumineszenten Materialien haben jedoch eine um den Faktor 10-100 schlechtere Elektronenmobilität im Vergleich zur Lochmobilität, die 10^{-7} – 10^{-3} cm^2/Vs beträgt.^[26] Hinzu kommt, dass die Elektronen-Injektion von der Metall-Kathode weniger effizient ist. Dieses Ladungsträger-Ungleichgewicht führt dazu, dass die Effizienz einer Einschicht-OLED sehr beschränkt ist. Die Wiederherstellung der Balance kann durch die Verwendung von Mehrschichtensystemen erfolgen, dessen Aufbau und Funktion im Folgenden erläutert wird.

2.1.2 Mehrschicht-OLEDs

Die derzeit hoch-effizientesten OLEDs sind aus mehreren Schichten unterschiedlicher Funktion aufgebaut. Zu den wichtigsten Funktions-Schichten zählen die Lochtransport-Schicht (engl.: *hole transport layer*, HTL), die Emitter-Schicht (engl.: *emissive layer*, EML) und die Elektronentransport-Schicht (engl.: *electron transport layer*, ETL). Die entsprechenden Transport-Schichten sollen den Ladungstransport begünstigen und so die unterschiedlichen Ladungsträgermobilitäten ausgleichen, sodass die Rekombinationszone zum Emitter-Material ins Zentrum des Bauteils verschoben wird. Das kann durch den Einbau zusätzlicher Blockschichten (engl.: *blocking layer*, BL) zwischen der Emitter-Schicht (EML) und der Transport-Schicht (HTL bzw. ETL) verstärkt werden. Beispielsweise durch den Einbau einer Blockschicht für Elektronen (EBL) zwischen der Emitter-Schicht und der Lochtransport-Schicht (HTL). Die Transport- und die Blockschichten werden oft aus praktischen Gründen in einer Schicht kombiniert.

Zur Herabsetzung der Injektionsbarrieren und zur Steigerung der Injektions-Symmetrie können zudem die bereits erwähnten Lochinjektions- (engl.: *hole injection layer*, HIL) (z.B. PEDOT:PSS) und Elektroneninjektions-Schichten (engl.: *electron injection layer*, EIL) (z.B. LiF) eingebracht werden. In Abbildung 2.4 ist ein solcher Multischichten-Aufbau schematisch dargestellt.

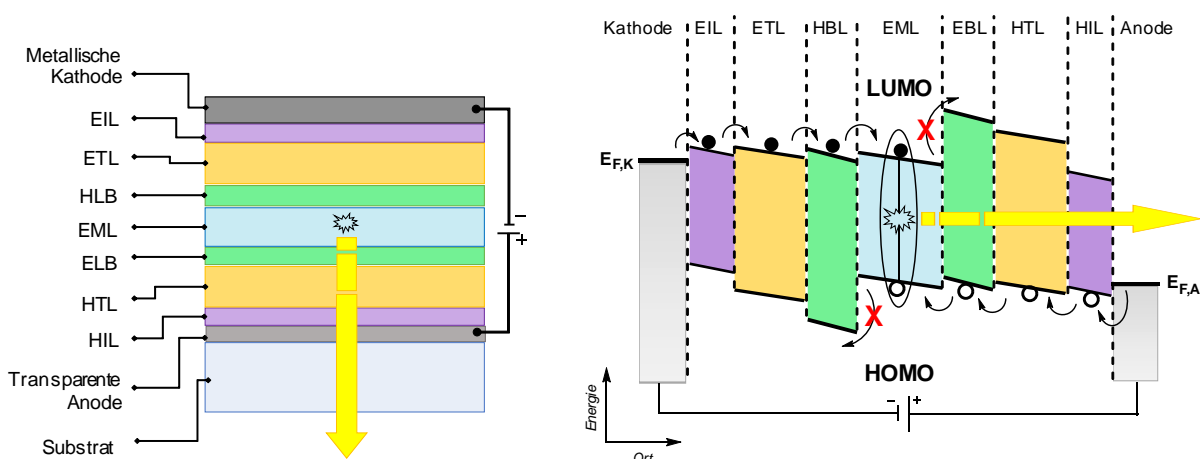


Abbildung 2.4: Möglicher Aufbau einer hoch-effizienten Mehrschichten OLED mit Injektions- (HIL, EIL), Transport- (HTL, ETL), Block- (HBL, EBL) und Emitter-Schicht (EML). Links: Schichtaufbau in einer OLED. Rechts: Zugehörige Energieniveau-Diagramm mit injizierten Ladungsträgern.

Wie viele Schichten eine OLED letztendlich aufweist, hängt von der Art und den Eigenschaften der verwendeten Materialien und von deren Prozessierbarkeit ab. Während für kleine Moleküle aufgrund der Aufdampfprozesse prinzipiell mehrere Schichten gut realisierbar sind, muss für die nasschemische Prozessierung der polymeren Funktionsmaterialien Orthogonalität der Lösungsmittel gewährleistet werden.

Die Transportschichten sollten möglichst dieselben energetischen Niveaus aufweisen wie die angrenzenden Injektionsschichten, damit sich im Idealfall ein Ohm'scher Kontakt ausbildet. Zudem sollte die Bildung von Radikalkationen bzw. Radikalanionen reversibel erfolgen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass die entsprechende Ladungsträgermobilität möglichst hoch ist, damit ein zusätzlicher Spannungsabfall innerhalb der Schicht vermindert wird. Zudem müssen die Materialien thermisch, chemisch und elektrochemisch stabil sein.

In Bezug auf die Lochtransportschicht hat sich herausgestellt, dass für OLEDs mit hoher Leistungsfähigkeit der Einsatz von zwei Lochtransportschichten (HTL-A und HTL-E) erforderlich ist. Die Schicht an der Grenzfläche zur Anode (HTL-A) sollte möglichst ein ähnliches Ionisationspotential (I_p) aufweisen wie die Anode bzw. die Lochinjektionsschicht, damit eine hohe Effizienz der Löcherinjektion in die HTL-A ermöglicht wird. Ein repräsentatives Strukturelement in HTL-A-Materialien ist die Phenylendiamin-Einheit, welche zur Senkung des I_p beiträgt. Die HTL-E hat neben der guten Lochmobilität die Funktion, die Excitonen-Migration aus dem Emitter-Material zu unterdrücken. Dies wird durch Materialien mit großer Bandlücke erreicht. Hierzu haben sich Verbindungen mit Benzidin-Gerüst als besonders geeignet herausgestellt. Durch aromatische Substituenten wird zudem eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität erzielt.^[26] In Abbildung 2.5 ist jeweils ein bekannter Vertreter der HTL-A, das sternenförmige m-MTDATA **1**^[34], und der HTL-E, das α -NPD **2**^[35], gezeigt.

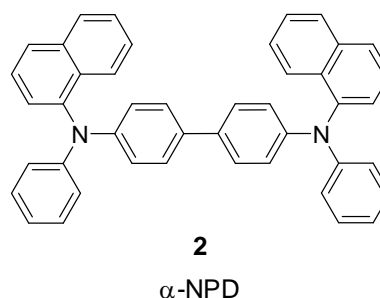
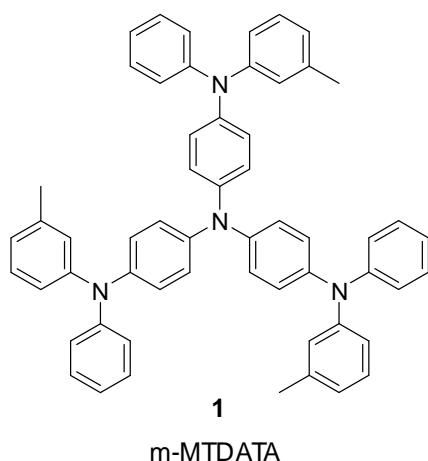


Abbildung 2.5: Zwei bekannte und effiziente Lochtransportschichten: m-MTDATA **1** für HTL-A und α -NPD **2** für HTL-E

Aufgrund der relativ schlechten Elektronenmobilität in den meisten organischen Materialien ist die Effizienz einer OLED maßgeblich von der Wahl einer geeigneten Elektronentransport-Schicht bestimmt. Effiziente Elektronentransport-Materialien sollten eine hohe Elektronenaffinität (E_a) besitzen, die ähnlich der Austrittsarbeit der Kathode ist. Um den Transport von Löchern zu unterbinden, sollten die ETL-Materialien im Vergleich zu den Emitter-Materialien eine hinreichend niedrige Lage des HOMO-Niveaus aufweisen. Weiterhin ist eine hohe Elektronenmobilität, die jedoch ähnlich der Lochmobilität sein soll, erstrebenswert, um die Rekombinationszone ins Zentrum des Bauteils zu verlagern.

Zu diesem Zweck haben sich folgende Strukturklassen als besonders geeignet erwiesen: Oxadiazole^[36-37], Triazole^[38], Triazine^[39], Phenylchinoxaline^[40], Benzimidazole^[41] oder Metall-Chelatkomplexe, z.B. das Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3) **3**^[42]. Letzterer hat sich in Verbindung mit den zuvor genannten, rein organischen ETL-Materialien besonders für einen Zwei-Elektronentransportschicht-Aufbau (ETL-E und ETL-C) bewährt. Hierbei eignet sich Alq_3 **3** als an die Kathode angrenzende Schicht (ETL-C), um die Elektronen von der Kathode weg zu transportieren, während das ETL-E Material (z.B. Benzimidazol-Derivat) neben dem Elektronentransport zusätzlich als Blockschicht für Löcher und Excitonen in die ETL wirkt.^[43] In Abbildung 2.6 sind Strukturformeln von ausgewählten ETL-Materialien, dem PBD **4**, einem Oxadiazol-Derivat, TPBI **5** (Benzimidazol-Derivat) und Alq_3 **3** gezeigt. Für nähere Informationen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[44]

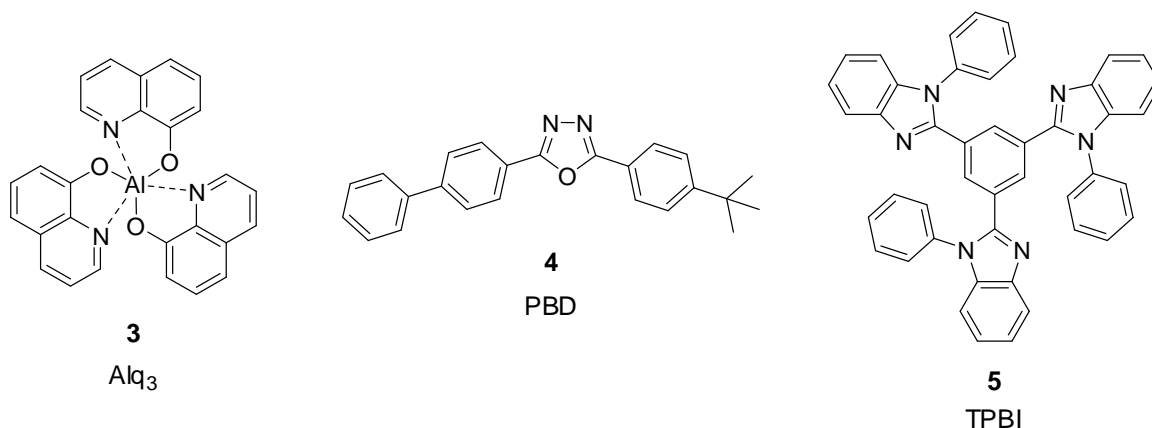


Abbildung 2.6: Strukturformeln von einigen effizienten ETL-Materialien: Alq₃ **3**, PBD **4** und TPBI **5**.

Mit Hilfe der beschriebenen Injektions- und Transportschichten wird derzeit in vielen OLEDs die Ladungsträgerinjektion sowie der Ladungstransport optimiert und einige Verluste in der Lichtemission, wie beispielsweise die elektrodennahen Quenching-Prozesse minimiert. Für hocheffiziente OLEDs sind zusätzlich der bipolare Ladungstransport mit effektiven Rekombinationsprozessen im Emitter-Material und hohe Quantenausbeuten entscheidend. Diese Eigenschaften sind, neben der hohen thermischen und elektrochemischen Stabilität, von Emitter-Materialien wünschenswert. Die hierzu entwickelten unterschiedlichen Klassen von Emitter-Materialien sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

2.2 Emitter-Materialien

Um das Licht des gesamten Farbspektrums zu erzeugen, sind die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau erforderlich. Somit sind für organische Leuchtdioden rote, grüne und blaue Emitter-Materialien vonnöten. Diese können anschließend in einem Bildschirm beispielsweise in einer Abfolge von einer 3-Pixel-Geometrie zur Bilderzeugung eingesetzt werden. Die Anforderungen an die Emitter-Materialien sind hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute (engl.: *photoluminescence quantum yields*, PLQY) und Ladungsmobilität (für Elektronen und für Löcher), gute Filmbildungseigenschaften, thermische und elektrochemische Stabilität sowie hohe Farbreinheit (gemäß CIE-Normvalenzsystem, *Commission internationale de l'éclairage*).^[45] Die in organischen Leuchtdioden verwendeten Materialien können dabei vor allem in Bezug

auf ihre Eigenschaften, Herstellungsverfahren und Prozessierbarkeit in zwei Klassen unterteilt werden: die *small molecule*-basierten (SMOLEDs) und die Polymer-basierten (POLEDs) Emitter-Materialien.

2.2.1 *Small molecule*-Emitter-Materialien (SMOLEDs)

Die Vorteile von *small molecule*-Emitttern sind die relativ einfache Zugänglichkeit und Aufreinigbarkeit sowie die damit verbundene hohe Reinheit. Letztere wird in organischen Leuchtdioden zusätzlich durch thermische Aufdampfprozesse unter Hochvakuum erzielt, die den Herstellungsweg sehr kostenintensiv gestalten und damit die Anwendung einschränken.^[46] Hinzu kommt, dass der Einsatz von Aufdampf-Masken die Skalierbarkeit und die Auflösung limitieren. Aus diesem Grund wird derzeit viel an flüssig-prozessierbaren SMOLEDs geforscht, die jedoch im Hinblick auf Bauteil-Performance und Lebensdauer nicht an ihre aufgedampften Pendanten herankommen.^[47] Als Hauptursache dafür wird von einer deutlich geringeren Packungsdichte der Verbindungen im Film im Vergleich zu der Filmdichte von aufgedampften Materialien ausgegangen, sodass auf diesem Gebiet noch Entwicklungsbedarf besteht.^[48]

Wie bereits im Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann die Emission von Licht über Fluoreszenz (spinerlaubter Übergang $S_1 \rightarrow S_0$) erfolgen oder, unter bestimmten Bedingungen, über Phosphoreszenz (Übergang $T_1 \rightarrow S_0$). Damit lassen sich auch die *small molecule*-Emitter in fluoreszente bzw. Singulett- und phosphoreszente bzw. Triplett-Emitter einteilen.

Blaue Singulett-Emitter sind oft aus Fluoren- und Anthracen-Derivaten aufgebaut, da diese hohe PLQYs und eine gute thermische Stabilität aufweisen.^[49] Beispielsweise konnten SHU *et al.*^[50] ein tiefblau emittierendes (CIE (x,y): 0.15, 0.12) Anthracen-Derivat (BFAn) **6** mit sterisch anspruchsvollen, endverknüpften Fluoren-Einheiten synthetisieren. Dieses weist eine hohe thermische Stabilität ($T_g > 200^\circ\text{C}$), eine stabile Morphologie und eine sehr gute Performance auf. Aus dem Bereich der effizienten grünen und roten Singulett-Emitter sind exemplarisch das Cumerin-Derivat C545TB **7**^[51] (CIE (x,y): 0.32, 0.62) und das von Sony entwickelte Bis(styrylnaphthalin)-Derivat BSN **8**^[52] (CIE (x,y): 0.65, 0.35) zu nennen. Die Strukturformel der

genannten Singulett-Emitter mit Farbcodierung in entsprechender Emissionsfarbe sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

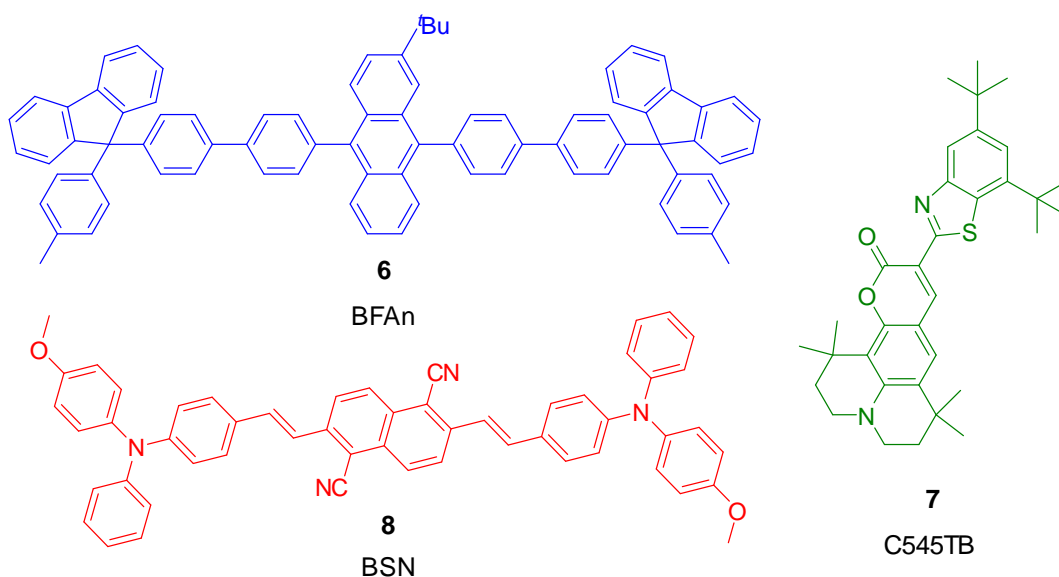


Abbildung 2.7: Eine Auswahl an fluoreszenten *small molecule*-Emitttern in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: BFAAn **6**, C545TB **7** und BSN **8**.

Die durch die Singulett-Emitter auf 25% limitierte Quanten-Effizienz kann durch den Einsatz von phosphoreszenten Emitter-Materialien auf 100% gesteigert werden. Grundsätzlich ist die Phosphoreszenz ein langsamerer und weniger effizienter Prozess. Allerdings werden in OLEDs hauptsächlich angeregte Triplett-Zustände gebildet (75%), sodass deren Verwertung auf jeden Fall zur Steigerung der Gesamt-Lumineszenz führen wird. Wie bereits erwähnt, werden zur Realisierung von Triplett-Emittern Komplexe mit „schweren Atomen“ wie Iridium(III), Osmium(II) oder Platin(II) benötigt. In Abbildung 2.8 sind jeweils ein Vertreter aus der Klasse der blauen: (TF)₂Ir(pic) **9** (CIE (x,y): 0.14, 0.16)^[53], grünen: Ir(ppy)₃ **10** (CIE (x,y): 0.27, 0.63)^[54] und roten: TLEC-027 **11** (CIE (x,y): 0.66, 0.34)^[55] Triplett-Emitter mit entsprechender Farbcodierung dargestellt.

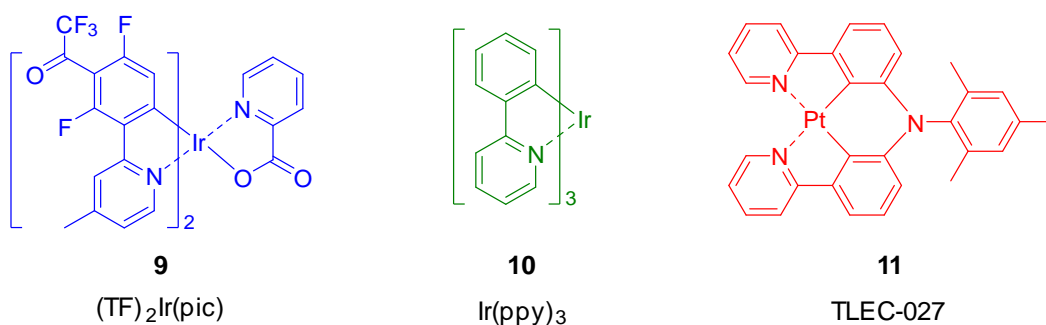


Abbildung 2.8: Eine Auswahl an phosphoreszenten *small molecule*-Emittern in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: (TF)₂Ir(pic) **9**, Ir(ppy)₃ **10** und TLEC-027 **11**.

Die Triplett-Emitter weisen relativ lange Lebenszeiten der angeregten Zustände auf, sodass im Film vermehrt konzentrationsbedingte Quenching-Prozesse (z.B. Triplett-Triplett-Auslöschung, TTA) stattfinden und die PLQYs herabsetzen.^[56] Aus diesem Grund werden Triplett-Emitter als „guest“ in einer geeigneten Matrix als „host“ eingebettet. Einen tiefergehenden Einblick in die „host-guest“-Systeme und in die speziellen Anforderungen an die „host“-Materialien liefern entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur.^[57-59]

Ein entscheidender Nachteil der Triplett-Emitter ist die begrenzte Verfügbarkeit der Übergangs- und Seltenerdmetalle, die mit zunehmenden Kosten verbunden ist. Für eine konkurrenzfähige, kostengünstige Herstellung ist der Zugang zu Emittern auf Grundlage von rein organischen Materialien wichtig. In dieser Hinsicht hat sich in den letzten Jahren eine neue Generation der *small molecule*-Emitter auf Basis der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (engl.: *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) als besonders vielversprechend herausgestellt, die im Folgenden kurz vorgestellt wird.

Das Prinzip der TADF-Emitter beruht auf der verzögerten Fluoreszenz, die durch die umgekehrte Interkombination (RISC) vom angeregten T₁- zum S₁-Zustand und anschließenden strahlenden S₁→S₀ Übergang erfolgt. Beim Design-Konzept der TADF-Emitter muss die Voraussetzungen erfüllt sein, dass die Energiedifferenz (ΔE_{ST}) zwischen dem niedrigsten angeregten S₁-Zustand und dem niedrigsten angeregten T₁-Zustand sehr gering ist, um den Triplett-Excitonen eine thermisch-induzierte Umwandlung in den S₁-Zustand über RISC zu ermöglichen. Dies wird durch räumlich getrennte Donor-Akzeptor-Systeme im strukturell starren Molekül erreicht. Damit sind

die TADF-Materialien, anders als herkömmliche Fluoreszenz-Emitter, in der Lage, die Triplett-Excitonen für die Lichtemission zu nutzen.^[60]

Der erste rein organische, hocheffiziente grüne ($\lambda_{\text{EL}} = 530 \text{ nm}$) TADF-Emitter, das 4CzIPN **12**, wurde 2012 von ADACHI *et al.* veröffentlicht (Abbildung 2.9).^[61]

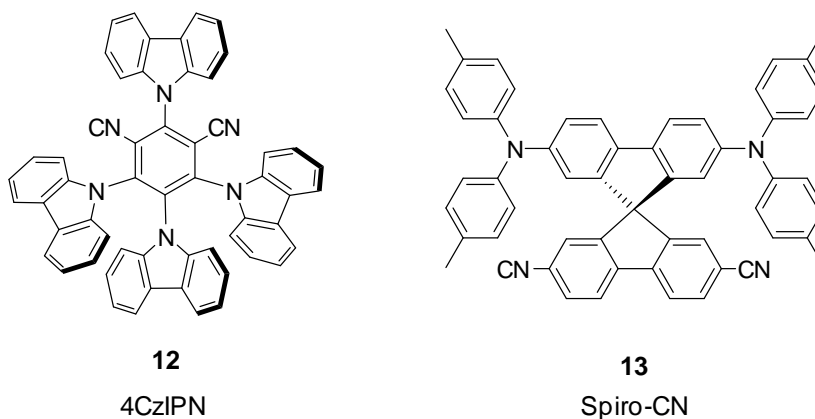


Abbildung 2.9: Zwei effiziente TADF-Emitter: Carbazol-dicyanobenzol-Derivat 4CzIPN **12** und Spirobifluoren **13**.

Dieses ist aus Carbazol als Elektronen-Donor und Dicyano-Einheit als Akzeptor aufgebaut. Die Carbazol-Einheiten sind aufgrund sterischer Hinderung aus der Dicyanobenzolebene herausgedreht, was zu einer starken Lokalisierung der HOMO-/LUMO-Niveaus führt und zu der niedrigen ΔE_{ST} von 0.083 eV. Neben der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Gruppen ist eine weitere Option, die Donor-Akzeptor-Einheiten räumlich voneinander zu trennen, durch die Spiroverknüpfung möglich. Ein Vertreter dieser Strukturklasse ist beispielsweise das in Abbildung 2.9 gezeigte Spirobifluoren-Derivat Spiro-CN **13**, mit zwei Donor-Triaryl-amino-Gruppen und zwei Akzeptor-Cyano-Gruppen.^[62]

Problematisch beim Molekül-Design ist die simultane Erfüllung der normalerweise gegenläufigen niedrigen Energiedifferenz (ΔE_{ST}) und der hohen Zerfallsrate der angeregten Zustände, um hohe Elektrolumineszenz-Effizienzen zu erhalten.^[60] Weiterhin haben die TADF-Emitter wie die bereits erwähnten phosphoreszenten Emitter den Nachteil, dass konzentrationsbedingte Quenching-Prozesse (z.B. TTA) auftreten. Somit müssen die Emitter-Materialien in einer *host*-Matrix dispergiert werden, wobei die Matrix-Materialien bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen. An dieser Stelle sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[58, 63] Dieses macht einen

mehrschichtigen Aufbau notwendig, wobei die Schichten über kostenintensive Aufdampfverfahren unter Hochvakuum erzeugt werden. Durch den Einsatz, der im folgenden Kapitel vorgestellten polymeren Emitter-Materialien ist eine Flüssig-Prozessierung (via *Spin-coating*, *Ink jet printing*, etc.) möglich, die neben der kostengünstigen Herstellung auch Vorteile für die Bauteilgeometrie mit sich bringt.

2.2.2 Polymer-basierten Emitter-Materialien (POLEDs)

Die Polymer-basierten Emitter-Materialien lassen sich anhand ihrer Struktur in drei Klassen einteilen: Polymere mit Seitenketten-verknüpften Chromophoren, Polymere mit isolierten Chromophoren im Polymerrückgrat und konjugierte Polymere (Abbildung 2.10).^[64]

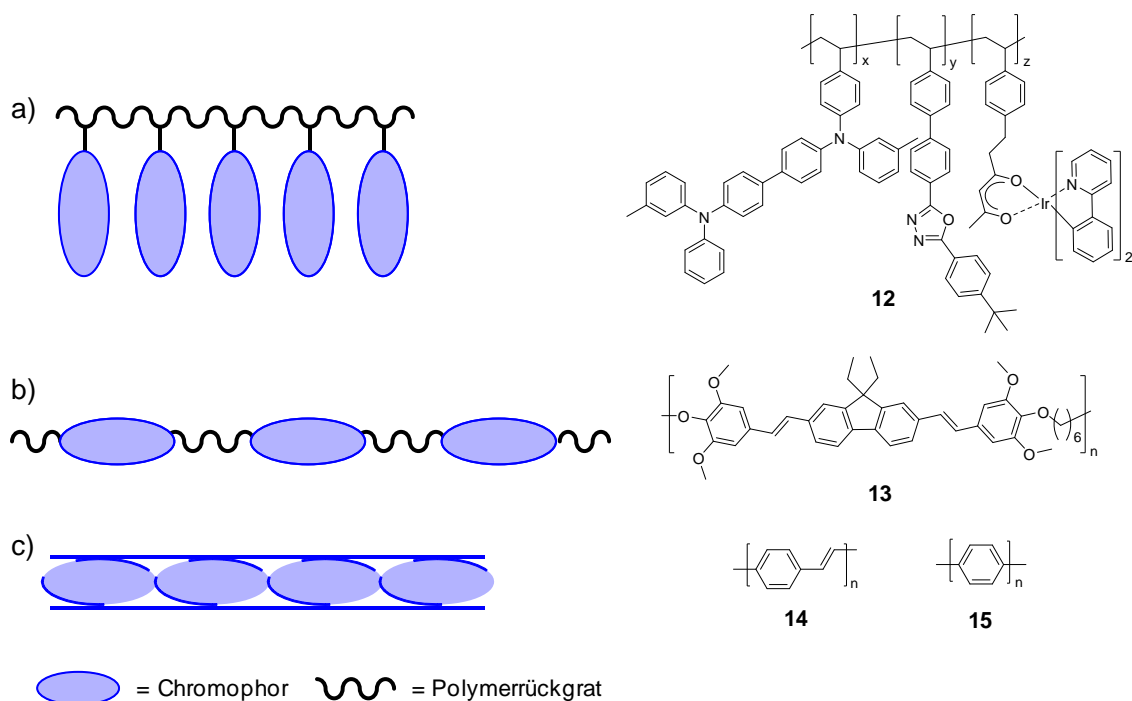


Abbildung 2.10: Drei Konzepte zur Realisierung von Polymer-basierten Emitter-Materialien für POLEDs (links) mit entsprechenden Beispielvertretern (rechts): a) Seitenketten-verknüpfte Chromophore am Polymer; b) Isolierte Chromophore im Polymerrückgrat; c) Konjugierte Polymere.

Bei den Polymeren mit Seitenketten-verknüpften Chromophoren kann im Prinzip jede Art von *small molecule*-Emitttern als Chromophor dienen, was - synthetische Zugänglichkeit vorausgesetzt - zu einer großen Bandbreite an so möglichen

Emissionsfarben führt. Als polymeres Rückgrat für diese Strategie werden unter anderem Poly(methacrylate)^[65], Poly(styrole)^[66-67], Poly(ether)^[68] oder Poly(siloxane)^[69] verwendet. SUZUKI *et al.* synthetisierten nach diesem Konzept in einer freien radikalischen Polymerisation ein Copolymer **12**, welches neben dem grünen Phosphoreszenz-Emitter [Ir(ppy)₂(acac)] auch eine TPD-Lochtransport- und PBD-Elektronentransport-Einheit aufweist. Dieses ambipolare Polymer **12** zeigte in einer Einschicht-OLED hohe Quanten- und Energieeffizienzen. Weiterhin wurde durch die kovalente Bindung der Funktionsmaterialien an das Polymerrückgrat keine Degradation des Bauteils durch Phasenseparation oder Aggregation beobachtet.^[67]

Das Konzept der Polymere mit isolierten Chromophoren am Polymerrückgrat dient dazu, die π -Elektronenkonjugation auf einen bestimmten Bereich einzugrenzen. Durch die Wahl der unterschiedlichen Chromophore und Spacer sind eine Vielzahl an Multiblock-Copolymeren möglich. Als Spacer-Einheiten können beispielsweise Silane^[70], Ether^[71], Adamantyl-^[72] oder Hexafluorisopropyliden-Gruppen^[73] verwendet werden. RATHNAYAKE *et al.* synthetisierten ein Copolymer **13**, welches aus blau-emittierenden (CIE (x,y): 0.22, 0.38) Fluoren-Einheiten und einem Hexandioxyl-Spacer aufgebaut ist.^[74] Durch die Flexibilität der Spacergruppe konnte die Aggregation und π -stacking der Fluoren-Einheiten, die zu unerwünschten Quenching-Effekten führen, limitiert werden.

Die am weitesten verbreitete und untersuchte Klasse der Polymer-basierten Emitter-Materialien beruht auf den konjugierten Polymeren. Diese können prinzipiell in zwei Grundstrukturen eingeteilt werden: Poly(arylen vinylene) und Poly(arylene).^[75] Auf den bekanntesten Vertreter der Poly(arylen vinylene), das Poly(*para*-phenylen vinylen) (*p*-PPV) **14**, wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen. Der einfachste Vertreter der Poly(arylene) ist das Poly(*para*-phenylen) (PPP) **15**, welches aufgrund der großen Bandlücke (≥ 2.7 eV) zu den potentiellen blauen Emitter-Materialien zählt.^[76]

Die Realisierung der blauen Emissionsfarbe bei Polymer-basierten Materialien stellt immer noch eine Herausforderung dar. Diese müssen eine große Bandlücke (2.7-3.0 eV) aufweisen, die jedoch zum einen zu einer erschwerten Ladungsträgerinjektion führt und sie zum anderen instabiler und anfälliger gegenüber Zerfallsprozessen und chemischen Defekten macht, was wiederum zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsfarbe führt. Die Rot-Verschiebung ist zudem auch das Ergebnis der Emission

von Segmenten einer längeren effektiven Konjugationslänge, die durch geeignetes Polymer-Strukturdesign verkürzt werden muss.^[64, 77]

Das unsubstituierte PPP **15** hat zwar aufgrund der erzwungenen Torsion der *para*-Phenylen-Einheiten eine verkürzte Konjugationslänge, ist jedoch unlöslich und somit kaum prozessierbar. Dies führte zur Entwicklung substituierter PPP-Derivate, die nicht nur die Verarbeitung aus Lösung ermöglichen, sondern auch eine größere Bandlücke aufweisen.^[78] Das Einführen von löslichkeitsvermittelnden Substituenten (wie beispielsweise Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppen) führt jedoch auch dazu, dass sich der Torsionswinkel zwischen den Phenylen-Einheiten aufgrund zusätzlicher sterischer Effekte der Seitengruppen erhöht. Die Folge ist eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge, die größtenteils außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt und dadurch zu einer geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute führt.^[77] Die zunehmende Torsion kann durch eine erzwungene Planarität des Polymerrückgrates minimiert werden, was beispielsweise durch eine Verbrückung der Phenylen-Wiederholungseinheiten erreicht werden kann. MÜLLEN *et al.* publizierten ein durch Methylen-Gruppen verbrücktes, planares und lösliches „ladder type“ Poly(*para*-phenylen) (LPPP) **16** (Abbildung 2.11).^[79-80] Das LPPP weist in Lösung eine blaue Fluoreszenz auf, die im Film instabil ist und eine zunehmende breite Emissionsbande bis zum gelben Wellenlängenbereich (650 - 450 nm) besitzt. Dieser große Stokes-Shift ist vor allem auf die Aggregation der planaren Segmente zurück zu führen.

Zur Minimierung der intermolekularen Wechselwirkungen wurden mehrere Strategien entwickelt. Das LPPP wurde beispielsweise in eine inerte Polymermatrix (beispielsweise aus Polystyrol oder Polyvinylcarbazol) eingearbeitet.^[81] Weiterhin wurde durch eine Modifikation der LPPP-Struktur, die zum „step ladder“ PPP führte, welches im Prinzip ein statistisches Copolymer aus PPP und LPPP darstellt, die intermolekulare Aggregation durch die Torsion der PPP-Einheiten unterbunden.^[82] Eine weitere Möglichkeit ist in der intermediären Struktur zwischen PPP und LPPP, den teilverbrückten Polyfluorenen (PF), gegeben, die einen geringen Stokes-Shift und hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten aufweisen. Das zunehmende Interesse an Polyfluorenen wurde vor allem 1998 nach der Veröffentlichung von GRICE *et al.* verstärkt, die hohe Effizienzen in blauen OLEDs auf Basis von Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) **17** erhielten.^[83]

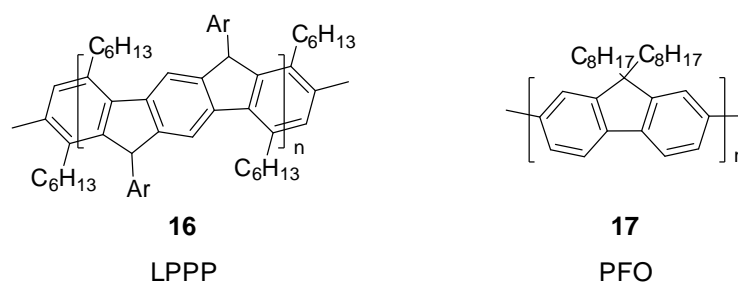


Abbildung 2.11: Strukturen von „ladder type“ Poly(*para*-phenylen) (LPPP) **16** und Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) **17**.

Bis heute sind die Polyfluorene aufgrund der genannten Vorteile und der hohen thermischen und chemischen Stabilität die am häufigsten untersuchten blauen Fluoreszenz-Emitter für den Einsatz in OLEDs und stehen noch immer im Fokus zahlreicher Forschungsarbeiten. Dabei werden verschiedene Strategien wie beispielsweise Seitenkettenvariation, Copolymerisation, Quervernetzung und Endgruppenfunktionalisierung verfolgt, zu denen an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird.^[84-89]

Die Synthese der Polyfluorene erfolgt über Übergangsmetall(ÜM)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen (z.B. über Ni-katalysierte YAMAMOTO-Kupplung oder Pd-katalysierte SUZUKI-Kupplung)^[90-92] und folgt dabei dem Prinzip eines Stufenwachstums, sodass hohe Molmassen und defektfreie Polymere mit einem hohen Reinheitsgrad, vor allem in Bezug auf ÜM-Reste, nur schwer zu realisieren sind.^[93] Ein alternativer Zugang zu Polymer-basierten blauen Emitter-Materialien, welcher auf den Einsatz von Übergangsmetallen verzichtet, ist somit wünschenswert. Als vielversprechende Alternative auf diesem Gebiet können Poly(phenylen vinylene) und die Synthesestrategien zu deren Darstellung genannt werden. Sie sind Gegenstand der folgenden Kapitel.

2.3 Poly(*para*-phenylen vinylene)

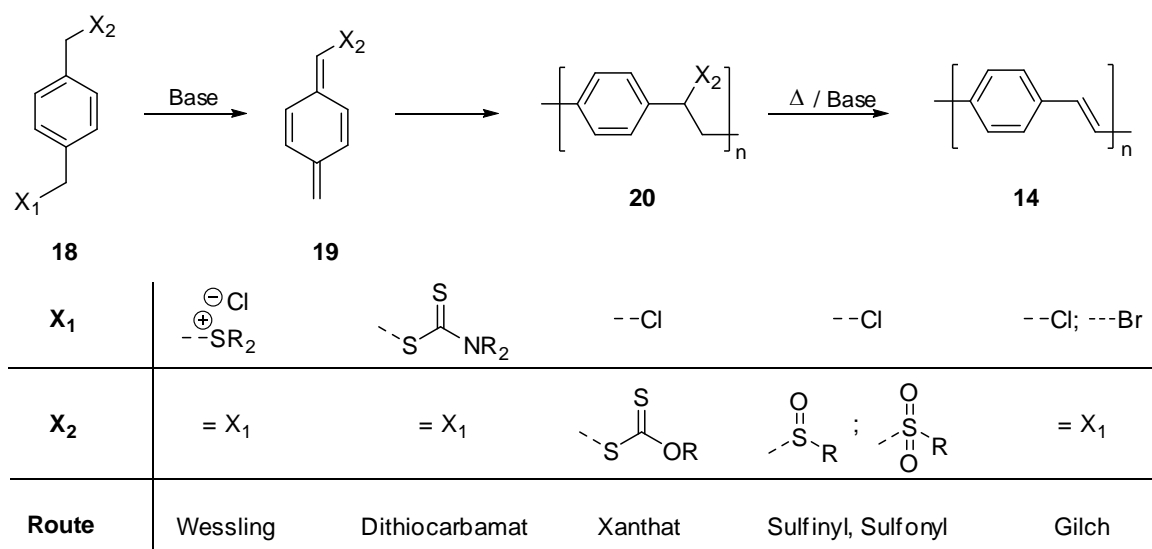
Die bekanntesten Vertreter der Poly(phenylen vinylene) sind das Poly(*para*-phenylen vinylen) (*p*-PPV) **14** und seine Derivate. Das unsubstituierte *p*-PPV **14** ist aufgrund seiner starren stäbchenartigen Struktur und der Neigung, kristalline Bereiche auszubilden, unlöslich und unschmelzbar, sodass es nicht aus Lösung prozessiert

werden kann. Durch das Anbringen von Substituenten an das PPV-Rückgrat können zum einen lösliche PPV-Derivate synthetisiert werden und zum anderen die elektronischen Eigenschaften (Bandlücke (E_g), Elektronenaffinität (E_a) und Ionisationspotential (I_p)) angepasst werden.

Die Synthese der *p*-PPVs kann prinzipiell über Stufenwachstums- oder Kettenwachstumsreaktionen erfolgen. Zu den Stufenwachstumsreaktionen gehören primär die $\ddot{U}M$ -katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, z.B. die STILLE-^[94], HECK-^[95], SUZUKI-^[96] und die MCMURRY^[97]-Kupplung sowie Olefin Metathese Polymerisationen wie beispielsweise die Ring-öffnende Metathese Polymerisation (ROMP)^[98] oder Acyclische Dienmetathese Polykondensation (ADMET)^[99]. Die Stufenwachstumsreaktionen bringen jedoch - wie bereits für Poly(fluorene) beschrieben - diverse Nachteile in Bezug auf Molekulargewichte, Reinheitsgrade und strukturelle Defektanteile mit sich.^[96] Zudem setzen die $\ddot{U}M$ -Katalysatorreste die elektrische Leistungsfähigkeit der OLEDs signifikant herab.^[100]

Um die Nachteile der Stufenwachstumsreaktionen zu umgehen und zur Verbesserung der Löslichkeit wurden sogenannte „Precursor“-Routen entwickelt. Hierbei wird beispielsweise zur Synthese des unsubstituierten *p*-PPVs **14** aus einem Premonomer, dem α,α' -substituiertem *para*-Xylol **18**, durch Basen-induzierte 1,6-Eliminierung zunächst das α -substituierte *para*-Chinodimethan **19** erhalten, welches anschließend in einer Kettenwachstumsreaktion zum löslichen Prepolymer **20** reagiert. Das α -substituierte Poly(*para*-xylylen) **20** kann anschließend in einer thermisch- und/oder Basen-induzierten Eliminierung zum *p*-PPV **14** umgesetzt werden (Schema 2.1).

Es wurden unterschiedliche Precursor-Routen entwickelt, die sich in der Wahl der Abgangsgruppen (X_1 , X_2) unterscheiden. Bei der WESSLING-^[101], Dithiocarbamat-^[102] und GILCH^[103]-Route werden symmetrische Monomere verwendet, während bei der Sulfinyl-/Sulfonyl^[104]-Route für die Eliminierungsreaktion des Premonomers **18** und für die Eliminierungsreaktion des Prepolymers **20** unterschiedliche Abgangsgruppen eingesetzt werden. Bei der Xanthat-Route wurden beide Möglichkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen getestet und es zeigte sich, dass sich durch die Wahl eines unsymmetrischen Premonomers **18** eine höhere Ausbeute und Molmasse an Prepolymer **20** erzielen lässt.^[105]



Schema 2.1: Darstellung von *p*-PPV **14** nach der Precursor-Route (oben) und bekannte Precursor-Routen mit entsprechenden Abgangsgruppen X₁ und X₂ (unten).

Alle genannten Precursor-Routen haben Vor- und Nachteile und unterscheiden sich im Allgemeinen durch die Abgangsgruppen-Eigenschaften, Variationsmöglichkeiten bei der Premonomerwahl und Wirtschaftlichkeit. Dabei sticht vor allem die GILCH-Route durch den schnellen und kostengünstigen Premonomerzugang und durch Produkte, die hohe Molmassen aufweisen, heraus. Neben der ökonomischen Effizienz können bei dieser PPV-Syntheseroute auch viele unterschiedliche Substituenten eingesetzt werden.

Im Hinblick auf den Polymerisationsmechanismus wurde lange diskutiert, ob es sich um einen radikalischen oder anionischen Mechanismus handelt. Der Mechanismus der Sulfinyl-Route und der GILCH-Route wurde hierzu am intensivsten studiert. Dabei wurde bei der Sulfinyl-Route eine bimodale Verteilung der polymeren Produkte beobachtet, die auf eine Parallelreaktion der Polymerisationswege hindeutet. Nach Trennung und Untersuchung der Polymere konnte der niedermolekulare Anteil dem anionischen und der hochmolekulare Anteil dem radikalischen Polymerisationsmechanismus zugeordnet werden.^[106] Weitere Untersuchungen zeigten, dass durch die Wahl des Lösungsmittels und der Base entweder der radikalische oder der anionische Weg unterdrückt werden kann. Beispielsweise wurden bei der Polymerisation in *sec*-Butanol mit Natrium-*tert*-butanolat (NaO^{*t*}Bu) als Base durch Zugabe eines Radikalfängers 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) keine polymeren Produkte gebildet, während bei der Polymerisation in Tetrahydrofuran

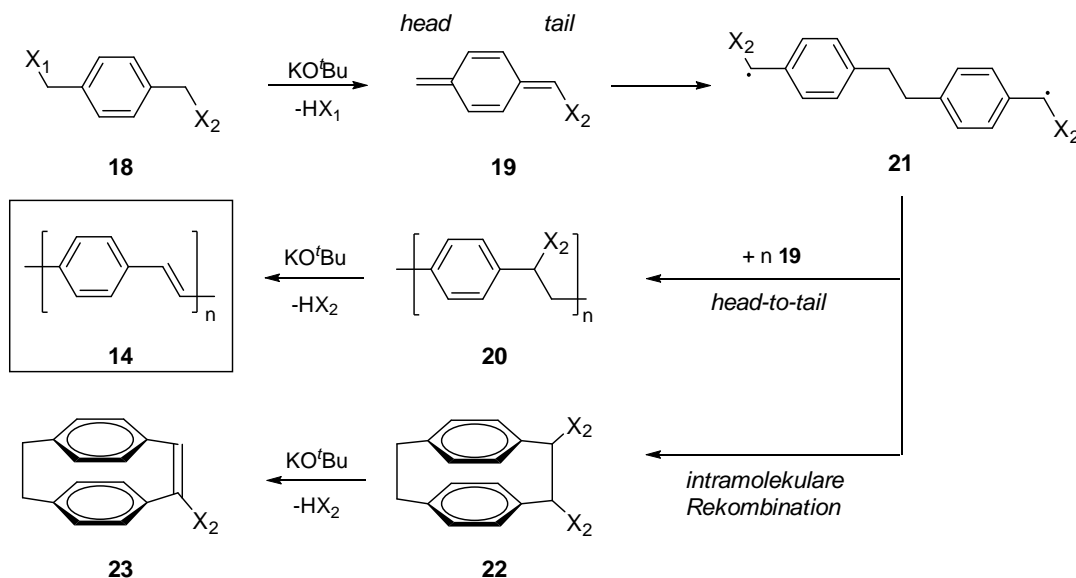
(THF) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) das TEMPO keinen signifikanten Einfluss auf die Polymerisation ausübte.^[107-108] Der Einfluss von TEMPO auf die Polymerisation wurde auch zur Klärung des Mechanismus nach der GILCH-Route untersucht. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz von 1 Äq. TEMPO die Polymerisation vollständig inhibiert wurde.^[109] Dagegen wurde bei Zusatz von 4-*tert*-Butylbenzylchlorid, 4-*tert*-Butylbenzylbromid und 4-Methoxyphenol als Initiator bzw. Inhibitor des anionischen Wachstums kein signifikanter Einfluss auf die Polymerisation erreicht. Auch andere Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass die Polymerisation nach GILCH weitestgehend nach einem radikalischen Mechanismus verläuft.^[110-111] Aufgrund der bereits genannten Vorteile der PPV-Synthese nach GILCH bildet diese Synthese-Route die Grundlage dieser Arbeit und wird im Folgenden tiefergehend betrachtet.

2.3.1 Poly(*para*-phenylen vinylen)-Synthese nach GILCH

Die Synthese von *p*-PPVs ausgehend von α,α' -Dichlor-*p*-xylol mit Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) wurde erstmals im Jahre 1966 von GILCH und WHEELWRIGHT beschrieben.^[103] Es handelt sich um eine der ersten beschriebenen Kettenwachstumsreaktionen zur Darstellung dieser Polymerklasse und erlangte aufgrund der relativ einfachen Syntheseprozedur zunehmendes Interesse. Die Forschungsarbeiten der letzten Jahre beschäftigten sich vor allem mit der Aufklärung des Polymerisationsmechanismus, der Charakterisierung der Defektstrukturen und Nebenprodukte, der gezielten Einstellung der Emissionsfarben über das Monomer-Design sowie der Untersuchung der nach GILCH synthetisierten Materialien in organischen Leuchtdioden. In diesem Kapitel werden nun die wichtigsten Erkenntnisse der *p*-PPV-Synthese nach GILCH vorgestellt.

Die Untersuchungen mit Additiven haben gezeigt, dass die GILCH-Route weitestgehend nach einem radikalischen Mechanismus verläuft, und dies im Einklang mit der Bildung der niedermolekularen Nebenprodukte und Defektstrukturen ist.^[110, 112] Hierbei wird durch Basenzugabe, meist KO^tBu, das Premonomer **18** durch eine konzertierte 1,6-Dehydrohalogenierung zum *p*-Chinodimethan **19** umgewandelt, welches anschließend zu einem Dimerdiradikal **21** dimerisiert. Durch sukzessive *head-to-tail* Anlagerung weiterer Monomere **19** an beiden aktiven Kettenenden bildet sich das

Prepolymer **20**, welches durch einen Überschuss an KO^tBu unmittelbar zu 1,2-Eliminierungs-Folgereaktionen führt, die das gewünschte *p*-PPV **14** liefern (Schema 2.2).



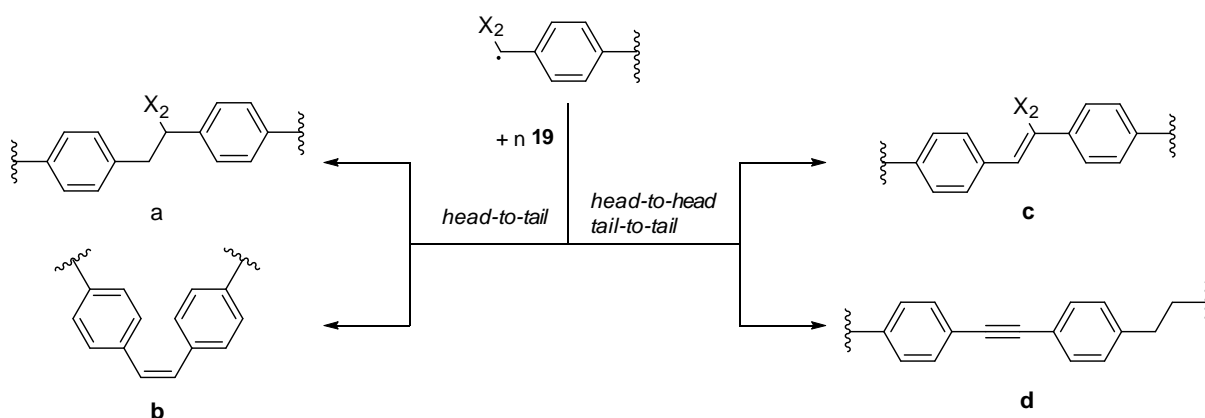
Schema 2.2: Mechanismus der *p*-PPV-Synthese nach GILCH mit niedermolekularen Nebenprodukten **22** und **23**.

Bei *in-situ* Tieftemperatur-NMR-Experimenten konnte das *p*-Chinodimethan **19** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgewiesen werden, dessen Bildung bei dem Brom-substituierten Premonomer **18** quantitativ verläuft.^[113] Erst nach Erhöhung der Temperatur auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Protonen-Signale im chemischen Verschiebungsbereich des Prepolymers **20** und des *p*-PPVs **14** detektiert werden. Die Intensität dieser Signale nahm mit zunehmender Temperatur zu, während die Intensität der Signale des *p*-Chinodimethans **19** sukzessive abnahm. Bei Raumtemperatur sind lediglich die Signale des *p*-PPVs **14** dominant und ein geringer Anteil von niedermolekularen Nebenprodukten, die dem 1,2-Dihalogen-[2.2]-*p*-cyclophanen **22** und dessen Folgeprodukt **23** entsprechen.^[114] Die Bildung der 1,9-Dihalogen-[2.2]-*p*-cyclophane konnte zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden.

Der Nachweis der intramolekularen Cyclisierungsprodukte **22** und **23** zeigte zum einen, dass diese nicht aus einer anionischen Vorstufe entstehen können und stützte den radikalischen Mechanismus. Zum anderen konnte damit indirekt das dimere Diradikal **21** und dessen Struktur nachgewiesen werden, da nur die *head-to-head*

Anlagerung der zwei Monomere **19** zu dem, am besten stabilisierten, Diradikal **21** und folglich zu den Nebenprodukten **22** und **23** führen kann.^[114-115]

Die weitere Anlagerung der Monomere erfolgt über die *head-to-tail* Verknüpfung, die wie bereits erwähnt zum regulären *p*-PPV führt. In wenigen Prozent der Fälle (~3 %) werden jedoch Defektstrukturen erhalten, die zum größten Teil auf eine *head-to-head* und *tail-to-tail* Anlagerung an das aktive Kettenende zurück zu führen sind.^[116] Eine Übersicht der Defektstrukturen ist in Schema 2.3 gezeigt.



Schema 2.3: Eine Übersicht der Defektstrukturen bei der *p*-PPV-Synthese nach GILCH: Benzyldihalogenid-Defekt (a), cis-Defekt (b), Vinylhalogenid-Defekt (c) und Tolan-bis-benzyl-Defekt (TBB) (d).

Durch *tail-to-tail* und *head-to-head* Anlagerung werden die Aromaten zunächst durch eine Ethylen-Brücke und eine 1,2-Bishalogen-substituierte Ethylen-Einheit miteinander verknüpft. Im Falle der 1,2-Bishalogen-substituierten Ethylen-Einheit kann die anschließende Eliminierung entweder *trans*-selektiv oder *cis*-selektiv erfolgen, wobei letztere kinetisch gehindert ist und langsamer verläuft. Ist die gebildete Vinylhalogenid-Einheit *trans*-konfiguriert erfolgt die zweite Eliminierung zum Tolan-bis-benzyl-Defekt (TBB) (d) sehr schnell, welches die häufigste Defektstruktur im *p*-PPV darstellt (1.5-2.2 % für Methoxy- und Dimethyloctyloxy-substituiertes *p*-PPV).^[116] Bei einer *cis*-konfigurierten Doppelbindung verläuft die anschließende Eliminierung sehr langsam und erklärt die Persistenz des Vinylhalogenid-Defektes (c) im Polymer.

Zusätzliche Defektstrukturen resultieren bei *head-to-tail* Anlagerung aufgrund einer unvollständigen Eliminierung, die zum Benzyldihalogenid-Defekt (a) führt oder die Eliminierung liefert die *cis*-konfigurierte Doppelbindung (b). Diese Defektstrukturen können jedoch durch einen Überschuss an Base, längere Reaktionszeiten und

thermische Energiezufuhr minimiert werden. Schwieriger wird es bei den Defektstrukturen, die aus einer *head-to-head* und *tail-to-tail* Anlagerung resultieren. Es wurde lange Zeit angenommen, dass der TBB-Defekt (**d**) einen limitierenden Faktor bei der OLED-Lebensdauer darstellt.^[116] Es stellte sich jedoch heraus, dass vor allem die Halogen-Defekte (Benzylhalogenid- und Vinylhalogenid-Defekt sowie halogenhaltige Endgruppen) die Lebensdauer einer OLED massiv herabsetzen.^[117-118] Um höhere Lebensdauer und Effizienz zu erzielen, ist somit die Eliminierung sämtlicher Halogen-Gruppen enorm wichtig, die durch einen Überschuss an Base, Energiezufuhr und längere Reaktionszeiten erreicht werden kann. Auf diesem Weg konnte beispielsweise der Bromanteil im Bis(ethylhexyloxy)-substituiertem *p*-PPV von 0.39 wt% nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden auf 0.048 wt% nach 50 Stunden vermindert werden.^[118] Nachdem nun die wichtigsten Erkenntnisse für die *p*-PPV-Synthese nach GILCH erläutert wurden, werden im Folgenden einige PPV-Derivate mit unterschiedlichen Emissionsfarben vorgestellt.

2.3.2 Einfluss der Substituenten auf die Emissionsfarbe der *p*-PPVs

Die Farbe des emittierten Lichtes ist von der Größe der Bandlücke, die sich aus der Differenz zwischen dem HOMO-/LUMO-Niveau ergibt, abhängig. Die HOMO-/LUMO-Niveaus sind wiederum mit der Struktur des konjugierten Polymers verknüpft, sodass durch angepasstes Strukturdesign die Emissionsfarbe variiert werden kann. In Abbildung 2.12 sind die Strukturformel einiger *p*-PPV-Derivate mit unterschiedlichen Emissionsfarben gezeigt.

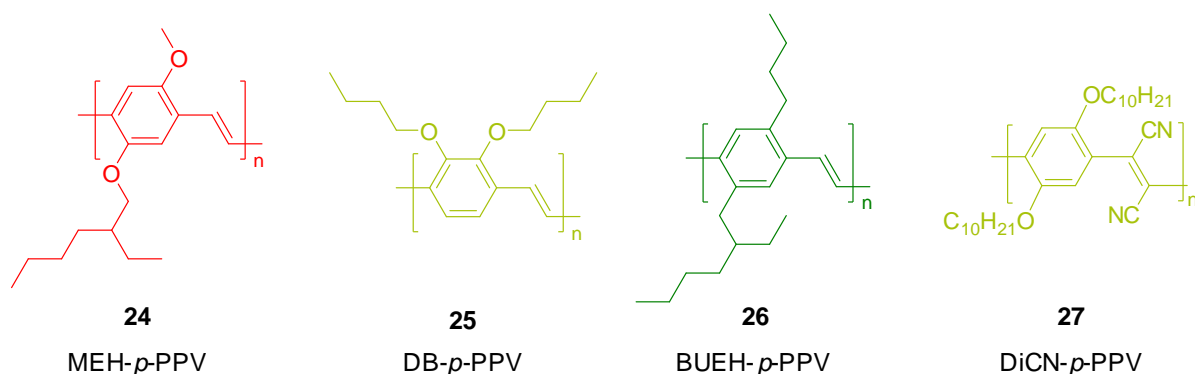


Abbildung 2.12: Beispiele für einige *p*-PPV-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in Farbcodierung der entsprechenden Emissionsfarbe: MEH-*p*-PPV **24**, DB-*p*-PPV **25**, BUEH-*p*-PPV **26** und DiCN-*p*-PPV **27**.

Werden beispielsweise elektronendrückende Alkyloxy-Gruppen - positiver Mesomerie-Effekt (+M) - in der 2,5-Position am Aromaten lateral angebunden, so wird die Bandlücke kleiner und die Emissionsfarbe verschiebt sich aus dem gelbgrünen Wellenlängenbereich (*p*-PPV **14**: $\lambda_{\text{max}} = 551 \text{ nm}$; $E_g \approx 2.25 \text{ eV}$ (und $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$))^[8] zum langwelligeren roten Licht (z.B. MEH-*p*-PPV **24**: $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$; $E_g \approx 2.1 \text{ eV}$ (und $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$)).^[119] Neben den elektronischen Einflüssen von Substituenten hat auch deren Position einen Einfluss auf die Emissionswellenlänge. Beispielsweise konnte durch zwei Butyloxy-Substituenten in der *ortho*- und *meta*-Position am Aromaten ein hypsochromer Effekt erzielt werden (DB-*p*-PPV **25**: $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$; $E_g \approx 2.4 \text{ eV}$)).^[120] Dieser Effekt wurde der sterischen Hinderung durch die *ortho*-Verknüpfung und der daraus erzwungenen Torsion der Aromaten aus der gemeinsamen Ebene zugesprochen, die eine effektive Überlappung der Elektronenorbitale verhindert und die effektive Konjugationslänge verkürzt.

Durch den Einsatz von Alkyl-Substituenten, die einen positiven induktiven Effekt (+I) aufweisen, wird im Vergleich zu den Alkyloxy-Substituenten eine Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge erhalten (z.B. BUEH-*p*-PPV **26**: $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$; $E_g \approx 2.37 \text{ eV}$ (und $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$)).^[121]

Die Substituenten beeinflussen nicht nur die Emissionsfarbe des Polymers, sondern auch deren elektrochemische Eigenschaften (Elektronenaffinität (E_a) und das Ionisationspotential (I_p)). Da die Elektronenaffinität für die meisten polymeren Emitter-Materialien, *p*-PPV eingeschlossen, gering ist, kann der Einsatz geeigneter Substituenten diesem Phänomen entgegenwirken. Elektronenziehende Substituenten an der Vinyl-Einheit des PPVs erhöhen die Elektronenaffinität (E_a) und verbessern damit die Elektronen-Injektionseigenschaften, wie beispielsweise bei dem Dicyano-substituierten *p*-PPV (DiCN-*p*-PPV **27**: $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$; $E_g \approx 2.4 \text{ eV}$)).^[122]

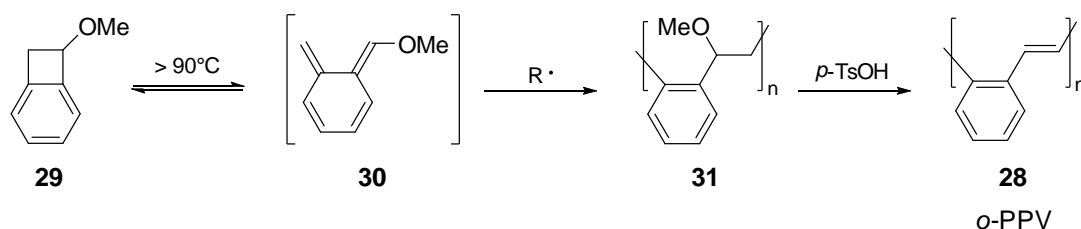
Es ist eine Vielzahl an weiteren Substituenten bekannt, die die Eigenschaften der *p*-PPVs beeinflussen. Dabei werden nicht nur Homopolymere, sondern auch Copolymere verwendet, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird. Einen tiefergehenden Einblick liefert die entsprechende Literatur.^[64, 75, 94, 123-124]

Konventionelle *p*-PPVs emittieren Licht im roten bis gelbgrünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Generierung der blauen Emissionsfarbe bei *p*-PPVs ist mit Herausforderungen verbunden, sodass dies bisher nur in bestimmten Fällen erreicht werden konnte. Meist durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen,

aromatischen Substituenten, die eine Torsion der Phenylen-Einheiten erzwingen und somit die effektive Konjugationslänge verkürzen.^[125-126] Diese Strategie bedingt meist mehrstufige Monomer-Synthesen und liefert niedermolekulare Polymere, sodass ein alternativer Zugang zu blauen PPVs wünschenswert wäre. Eine Alternative, die effektive Konjugationslänge zu verkürzen und damit einen hypsochromen Effekt zu erzielen, könnte durch die *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten realisiert werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass durch die *ortho*-Verknüpfung und dadurch erzeugte zunehmende sterische Hinderung sich die Stäbchen-förmige Konformation, die bei den meisten *p*-PPVs vorliegt, aufgehoben wird und zu einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge führt. Im folgenden Kapitel wird diese Klasse der Poly(phenylen vinylene) mit bisher bekannten Synthesestrategien vorgestellt.

2.4 Poly(*ortho*-phenylen vinylen)

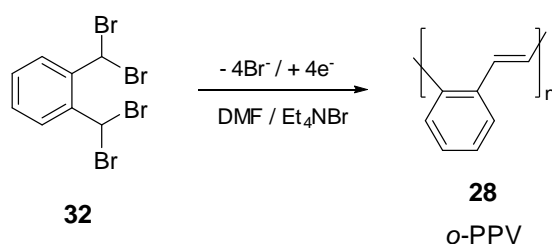
Bis heute sind nur wenige Synthesestrategien zu Poly(*ortho*-phenylen vinylenen) (*o*-PPV) **28** bekannt. Im Jahr 1996 veröffentlichten CHINO *et al.* als erste die Synthese von *o*-PPV **28** ausgehend von einem Benzocyclobutan-Derivat **29** (Schema 2.4).^[127] Hierbei erfolgt zunächst bei Temperaturen über 90°C die Ring-öffnende Isomerisierung von Benzocyclobutan **29** zum *ortho*-Chinodimethan **30**, welches in Anwesenheit eines radikalischen Initiators, in dem Fall Di-*tert*-butylperoxid, in Substanz zum Poly(1-methoxy-*o*-chinodimethan) **31** polymerisiert. Das Polymer **31** konnte durch anschließende Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) quantitativ zum *o*-PPV **28** umgesetzt werden.



Schema 2.4: Synthese von *o*-PPV Homopolymer **28** ausgehend vom Benzocyclobutan-Derivat **29**.

Der Nachweis zur Identität des *o*-PPVs **28** erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren und durch die bathochrome Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums von *o*-PPV **28** ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{28})=305\text{ nm}$) im Vergleich zum Prepolymer **31** ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{31})=265\text{ nm}$).^[128]

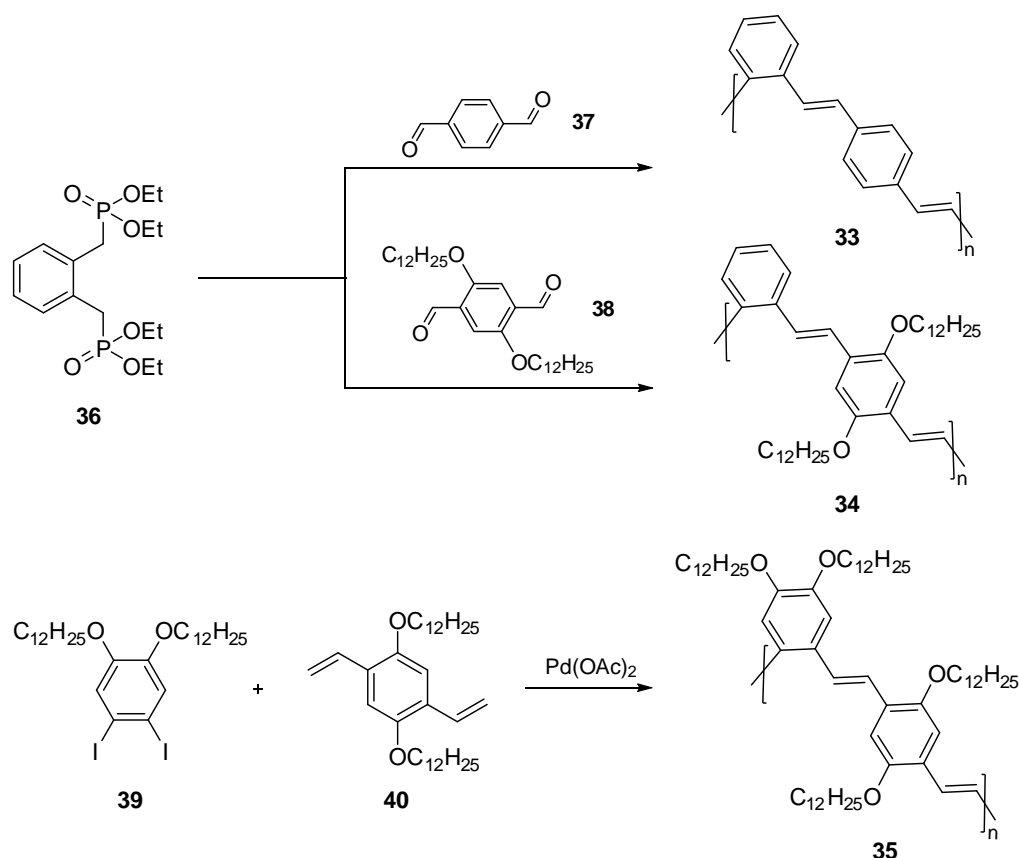
Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von *o*-PPV **28** verläuft über einen elektrochemischen Weg. PERES *et al.* konnten ausgehend von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol **32** und $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*p*-xylol in einer potentiostatischen kathodischen Reduktion das *o*-PPV **28** und *p*-PPV **14** synthetisieren (Schema 2.5).



Schema 2.5: Elektrochemische Synthese von *o*-PPV **28** ausgehend von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol **32**.

Die elektrochemische Synthese wurde dabei aufgrund der geringen thermischen Belastung vor allem als eine alternative Route zur Synthese von thermisch empfindlichen PPV-Homo- und Copolymeren entwickelt, lieferte jedoch lediglich oligomere Produkte.^[129]

Die erste Synthese von *o*-PPVs, welche im Hinblick auf die zukünftige Anwendung als Emitter-Materialien in OLEDs interessant erschien, wurde 1999 von XU *et al.* veröffentlicht.^[130] Dabei wurden keine *o*-PPV-Homopolymere synthetisiert, sondern die Strategie verfolgt, durch Copolymerisation von *ortho*- und *para*-Monomeren die effektive Konjugationslänge von *p*-PPVs herabzusetzen und damit eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsfarbe in den blauen Spektralbereich zu erzielen. Zu diesem Zweck wurden bereits *meta*- und *para*-Monomere copolymerisiert. Die Copolymere zeigten jedoch nur eine schwache LED-Performance, die auf die unterbrochene Konjugation durch die *meta*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten zurückgeführt wurde.^[131] Durch die *ortho/para*-Verknüpfung erhofften die Autoren, diesen Nachteil umgehen zu können. Die Synthese der alternierenden Copolymere **33** - **35** erfolgte ausgehend von Verbindungen **36** – **38** in einer Stufenwachstumsreaktion nach HORNER-WITTIG-EMMONS und im Falle der Monomere **39** und **40** in einer Pd-katalysierten HECK-Kreuzkupplung (Schema 2.6).^[130]



Schema 2.6: Synthese von alternierenden Copolymeren **33-35** aus *ortho*- und *para*-Monomeren **36-40**.

Es zeigte sich bei allen Copolymeren **33 - 35** im Vergleich zu den entsprechenden *p*-PPV-Homopolymeren eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsfarben. Das blaugrün emittierende Copolymer **34** wies zudem eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute auf, was dieses Polymer zu einem attraktiven Kandidaten für den Einsatz in OLEDs macht. Weitere Copolymere mit *ortho*-verknüpften Phenylen-Vinyleneinheiten wurden von AHN *et al.*^[132] und LIAO *et al.*^[133] beschrieben und wiesen alle eine signifikante Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge auf.

Die Synthese von *o*-PPVs über Precursor-Routen ist nach dem heutigen Stand der Literatur nahezu unerforscht. Erst in jüngster Vergangenheit wurde in den Dissertationsarbeiten von SERENA KUCH^[134] und TOBIAS WIESNER^[135] versucht, die GILCH-Route zur Synthese von *o*-PPVs zu ermöglichen. Einige der hierzu verwendeten Monomere sind in Abbildung 2.13 gezeigt.

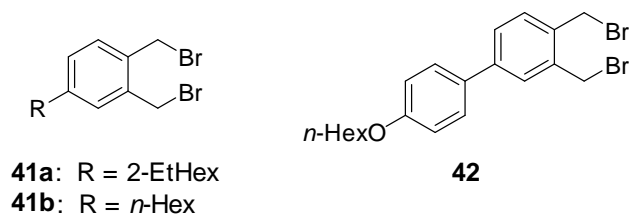


Abbildung 2.13: Struktur der verwendeten Monomere **41** und **42** zur Synthese von *o*-PPVs über die GILCH-Route.^[135]

Unter den analogen GILCH-Reaktionsbedingungen, wie sie zur Synthese von *p*-PPVs verwendet werden, konnte kein Polymer isoliert werden, weshalb eine photochemische Polymerisation bei tiefen Temperaturen untersucht wurde. Dies sollte zur Anregung des *o*-Chinodimethans **30** führen, welches anschließend in einer radikalischen Polymerisation und Eliminierung zum *o*-PPV abreagiert. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass unter den gewählten Bedingungen tatsächlich polymeres Material entsteht. Dieses zeigte jedoch lediglich niedrige Molmassen ($M_n < 10000$ g/mol) und wies eine sehr breite Molmassenverteilung auf. Weiterhin wird größtenteils ein komplexes Gemisch an niedermolekularen Verbindungen erhalten, deren Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist. Wie anhand dieser Ergebnisse deutlich wird, stellt die GILCH-Route einen vielversprechenden Zugang zu *o*-PPVs dar. Die Untersuchungen und Optimierungen hierzu stehen erst in den Anfängen und bilden den Rahmen und die Motivation der vorliegenden Dissertation.

3 Aufgabenstellung

Die Vorzüge der Polymer-basierten Emitter-Materialien konnten in den vorherigen Kapiteln dargestellt werden. Dabei wurde gezeigt, dass vor allem die konjugierten Polymere auf Basis von Phenylen-Vinyl-Verknüpften Wiederholungseinheiten einen besonderen Stellenwert einnehmen. Eine ihrer wichtigsten Vorteile ist durch die einfache Zugänglichkeit in hohen Molmassen über Precursor-Routen gegeben, wobei hierbei der GILCH-Route als eine leistungsstarke, vielseitige und ökonomisch effiziente Methode eine besondere Relevanz zukommt.

Es wurde daneben dargelegt, dass die etablierten Poly(*para*-phenylen vinylene) (*p*-PPVs) Limitierungen im Hinblick auf die Realisierung einer blauen Emissionsfarbe aufweisen. Die wenigen bekannten Beispiele zeigen, dass dies meist mit mehrstufigen, aufwändigen Monomer-Synthesen verbunden ist, die mit der für die Zukunft wünschenswerten kostengünstigen OLED-Bauweise inkompatibel sind. In dieser Hinsicht könnten die bisher nur wenig untersuchten Poly(*ortho*-phenylen vinylene) (*o*-PPVs) als alternative Emitter-Materialien zur Realisierung der blauen Emissionsfarbe eingesetzt werden. Erste, vorhergehende Untersuchungen lieferten vielversprechende Ansätze und sollten in dieser Arbeit weiterverfolgt und erweitert werden.

Somit besteht ein wesentliches Ziel dieser Arbeit darin, ein breit anwendbareres Polymerisationsprocedere nach GILCH zur Herstellung von *o*-PPVs zu entwickeln, die Polymerisate zu charakterisieren und im Hinblick auf ihre Performance in OLEDs zu untersuchen. Abbildung 3.1 fasst die damit verbundenen Aufgaben zur Realisierung des Ziels zusammen.

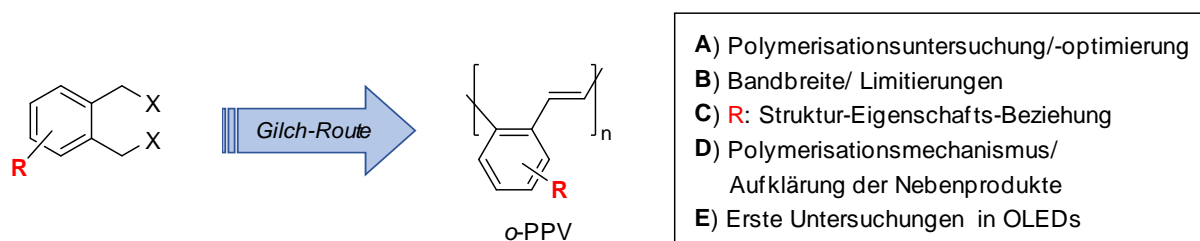


Abbildung 3.1: Diagramm zur Verdeutlichung der Aufgaben dieser Dissertation.

Zur Realisierung dieses Ziels wurden im ersten Teil dieser Arbeit auf Basis eines gut zugänglichen Monomers geeignete Polymerisationsparameter für die *o*-PPV Synthese nach GILCH ermittelt (**A**). Unter den optimierten Bedingungen wurde im nächsten Teil dieser Arbeit die Bandbreite an Monomeren erweitert (**B**) und der Einfluss der lateral gebundenen Seitengruppen (R) untersucht (**C**).

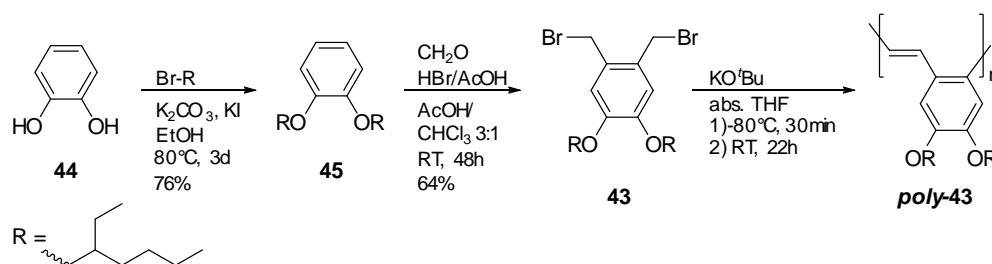
Der Polymerisationsmechanismus der *o*-PPVs nach GILCH ist derzeit noch nicht Literatur-bekannt. Es wird jedoch von einem analogen Mechanismus, wie er bereits für *p*-PPV beschrieben wurde, ausgegangen. Diese Annahme wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals überprüft und die einzelnen Reaktionsschritte, vom Monomer bis zum fertigen *o*-PPV, untersucht (**D**). Schlussendlich wurden im letzten Teil dieser Arbeit vielversprechende Polymerisate für den Einsatz als Emitter-Materialien in OLEDs untersucht (**E**).

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Polymerisationsoptimierung zur Darstellung von *o*-PPVs nach GILCH vorgestellt. Basierend auf diesen Ergebnissen wird darauffolgend unter optimierten Bedingungen der Einfluss der Seitenkettenlänge auf den Polymerisationsverlauf untersucht. Anschließend werden Ergebnisse der Studien zum Polymerisationsmechanismus vorgestellt, die sich aus der Aufklärung der Nebenprodukte, *in-situ* Tieftemperatur-NMR-Experimente und DFT-Rechnungen zusammensetzen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Synthesen von Monomeren mit weniger Elektronen-reichen Substituenten am Aromaten und deren Polymerisationsversuche gezeigt. Abschließend werden die Ergebnisse der ersten Untersuchungen von synthetisierten *o*-PPVs in selbst gebauten organischen Leuchtdioden dargelegt.

4.1 Polymerisationsoptimierung der *o*-PPV-Synthese nach GILCH

In Vorversuchen, die in der Dissertation von SERENA KUCH^[134] durchgeführt wurden, zeigte sich, dass durch den Einsatz des symmetrischen Monomers 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43** das entsprechende *o*-PPV *poly-43* prinzipiell zugänglich ist. Deshalb fiel die Wahl für die Versuche zur Optimierung der *o*-PPV-Synthese nach GILCH auf 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43**. Weiterhin überzeugt das Monomer **43** durch seine einfache, effiziente und kostengünstige synthetische Zugänglichkeit. Ausgehend von Catechol **44** wird über den aromatischen Ether **45** das Monomer **43** in zwei Stufen und mit einer Gesamtausbeute von 49 % erhalten (Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese des Monomers **43** und dessen Polymerisation zu *o*-PPV *poly-43*.

Die GILCH-Polymerisation des Monomers **43** zum *o*-PPV **poly-43** erfolgte, wenn nicht anders angegeben, in absolutem und entgastem Tetrahydrofuran (THF) mit 4 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) als Base. Dabei wurde die KO^tBu-Lösung ($c_B = 3.12 \text{ mol/L}$) langsam der auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Monomer-Lösung zu dosiert. Nach 30 Min bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (RT) erwärmt und weitere 22 Stunden bei RT gerührt. Zur Fällung des Polymers **poly-43** wurde stets Methanol verwendet. Für die Optimierungsversuche wurden folgende Reaktionsparameter variiert: Monomer-Konzentration, Temperatur bei KO^tBu-Zugabe, KO^tBu-Äquivalente, Variation der Base, Reaktionszeit und Abgangsgruppe. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Versuche aufgeführt.

4.1.1 Variation der Monomer-Konzentration

Als Startpunkt der Untersuchungen der Reaktionsparameter zur Synthese von *o*-PPV **poly-43** wurde eine Monomer-Konzentration von $c_M = 0.01 \text{ mol/L}$ (Tabelle 4.1 #1) gewählt, welche aus der Literatur zur Synthese von *p*-PPVs unter Standardbedingungen bekannt ist und zu hochmolekularen Polymeren mit sehr guten Ausbeuten führt.^[111, 113] Mithilfe der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte erwartungsgemäß die Bildung des *o*-PPVs **poly-43** anhand der vinyllischen Protonen nachgewiesen werden. Die GPC-Untersuchung zeigte jedoch, dass dieser Ansatz lediglich ein Gemisch aus Oligomeren und Polymeren mit einer sehr breiten Molmassenverteilung (PDI = 5.32) geliefert hatte. Zudem wurden viele niedermolekulare Nebenprodukte gebildet. Eine Möglichkeit, die intermolekulare Reaktion und damit das Kettenwachstum zu begünstigen, besteht in der Erhöhung der Monomer-Konzentration. Zu diesem Zweck wurde die Monomer-Konzentration sukzessive erhöht und die entsprechenden Polymere hinsichtlich der Molmassenverteilung und Ausbeute untersucht. Generell kann festgehalten werden, dass auch bei einer sehr hohen Monomer-Konzentration keine Gelbildung während der Polymerisation auftrat, welche öfters bei Synthesen von *p*-PPVs beobachtet wird.^[111, 136] Dass ein solcher Effekt bei der *o*-PPV-Synthese nicht beobachtet wird, deutet auf eine eher flexible, Knäuel-artige Polymerkonformation hin.

Eine Auflistung der Versuche zur Variation der Monomer-Konzentration (c_M) samt Polymerausbeuten (X) und erzielten Molmassenverteilungen (M_n , M_w , PDI) ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Monomer-Konzentration (c_M).

#	c_M [mol/L]	X [%] ^a	M_n [g/mol] ^b	M_w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	0.01 ^c	41	2 200	11 800	5.32
2	0.15	49	91 000	152 000	1.67
3	0.24	62	66 000	195 000	2.94
4	0.50	61	83 000	183 000	2.20
5	1.00	65	72 000	133 000	1.85
6	2.00	61	70 000	132 000	1.89

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{Wdh-Einheit}/n_{Monomer}$ berechnet; ^b gegen PS-Standard; ^canalog der *para*-PPV-Synthese nach GILCH

In Abbildung 4.1 sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme dargestellt.

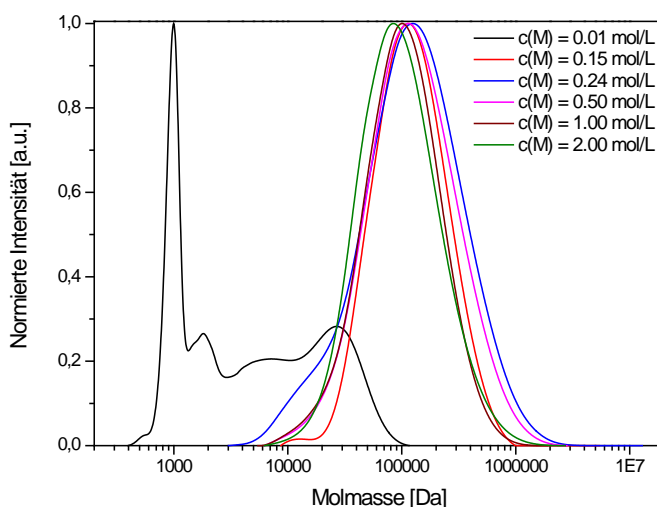


Abbildung 4.1: GPC-Chromatogramme von *o*-PPV **poly-43** bei unterschiedlichen Monomer-Konzentrationen (c_M).

Die Ergebnisse zeigen, dass im Bereich niedriger Monomer-Konzentrationen ($c_M < 0.15$ mol/L; #1, #2) die Polymerausbeuten sowie die Molekulargewichte stark von der Monomer-Konzentration abhängen. Bei Erhöhung der Monomer-Konzentration auf 0.24 mol/L (#3) lässt sich die *o*-PPV-Ausbeute deutlich steigern, wobei auch der PDI ansteigt. Eine weitere Erhöhung der Monomer-Konzentration ($c_M > 0.24$ mol/L;

#4, #5, #6) führt weder zu einer weiteren Zunahme der Polymerausbeute, noch weist das isolierte Polymer zunehmende Molmassen auf. Diese Effekte können das Ergebnis einer zunehmend diffusionskontrollierten Reaktion zwischen Monomer und aktiven Polymer-Kettenende sein, die aufgrund der hohen Viskosität der Reaktionslösung resultiert. Dabei werden nicht nur die Polymere in ihrer Diffusion gehindert, sondern auch die Monomere, sodass diese nur noch vermindert auf das aktive Kettenende treffen können. Unter Berücksichtigung des KO^tBU-Überschusses in der Reaktionslösung und der damit verbundenen relativ schnellen Umsetzung des Monomeren zum reaktiven o-Chinodimethan kann daraus abgeleitet werden, dass ab einer kritischen Konzentration von $c_M = 0.24 \text{ mol/L}$ die Reaktion zum dimeren Diradikal und dessen intramolekularen Folgereaktionen im Vergleich zur Polymerisation dominanter wird. Zur Verdeutlichung dieser Erkenntnis sind in Abbildung 4.2 die Polymerausbeute und das gewichtsmittlere Molekulargewicht gegen die Monomer-Konzentration aufgetragen.

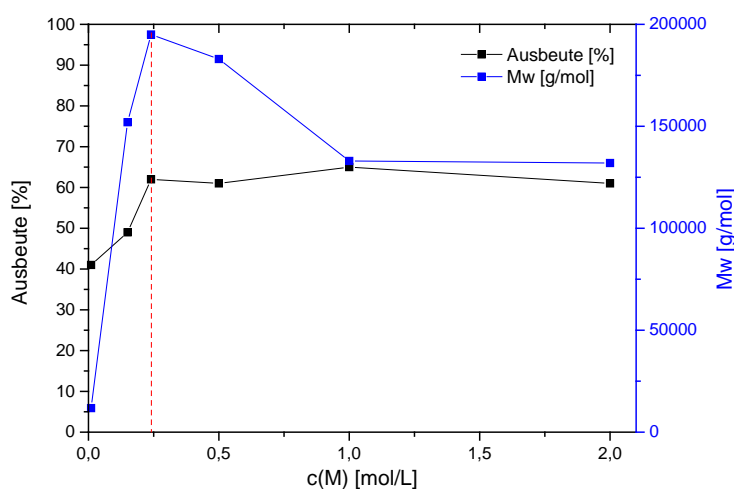


Abbildung 4.2: Polymerausbeute und Molekulargewicht (M_w) in Abhängigkeit der Monomer-konzentration ($c(M)$).

Zur Synthese von hochmolekularen Polymeren bei maximal möglichen Polymerausbeuten wurde die Monomer-Konzentration von $c_M = 0.24 \text{ mol/L}$ (#3) als optimal angesehen. Entsprechend wurden die weiteren Optimierungsversuche bei dieser Monomer-Konzentration durchgeführt.

4.1.2 Variation der Temperatur bei der KO^tBu-Zugabe

SCHWALM *et al.* fanden durch Tieftemperatur NMR-Experimente zur *p*-PPV-Synthese heraus, dass sich bei -80 °C das Bisbrommethyl-Premonomer **18** quantitativ zum *p*-Chinodimethan **19** umwandelt, welches das eigentliche Monomer darstellt und mit zunehmender Temperatur polymerisiert (siehe hierzu Kapitel 2.3.1).^[111] Da bei der Synthese von *o*-PPVs von einem analogen Polymerisationsmechanismus ausgegangen wird, wurde basierend auf diesen Ergebnissen die Temperatur bei der Basenzugabe zunächst auf -80 °C (Tabelle 4.2 #1) festgelegt. Nun sollte überprüft werden, ob eine Erhöhung der Temperatur auf RT (#2) bzw. Siedetemperatur von THF (66 °C) (#3) zu einer Steigerung der Polymerausbeute und Molmassen führt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.2: Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Temperatur.

#	T	X [%] ^a	M _n [g/mol] ^b	M _w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	-80 °C	62	66 000	195 000	2.94
2	RT	42	88 000	166 000	1.88
3	Rückfluss	41	34 000	59 000	1.75

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{\text{Wdh-Einheit}}/n_{\text{Monomer}}$ berechnet; ^b gegen PS-Standard

In Abbildung 4.3 sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme dargestellt.

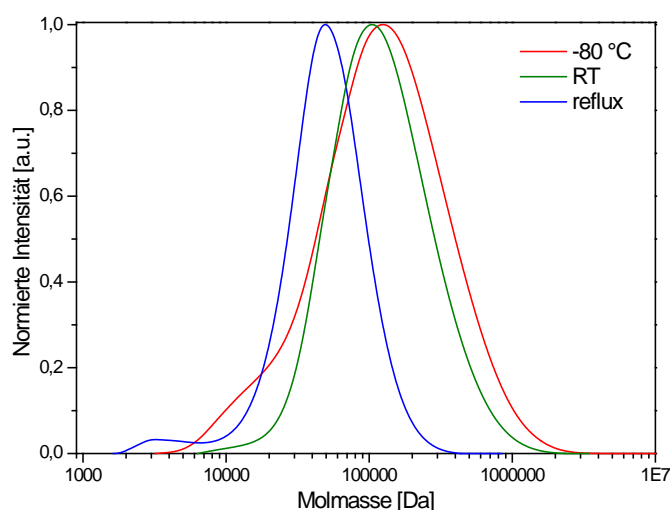


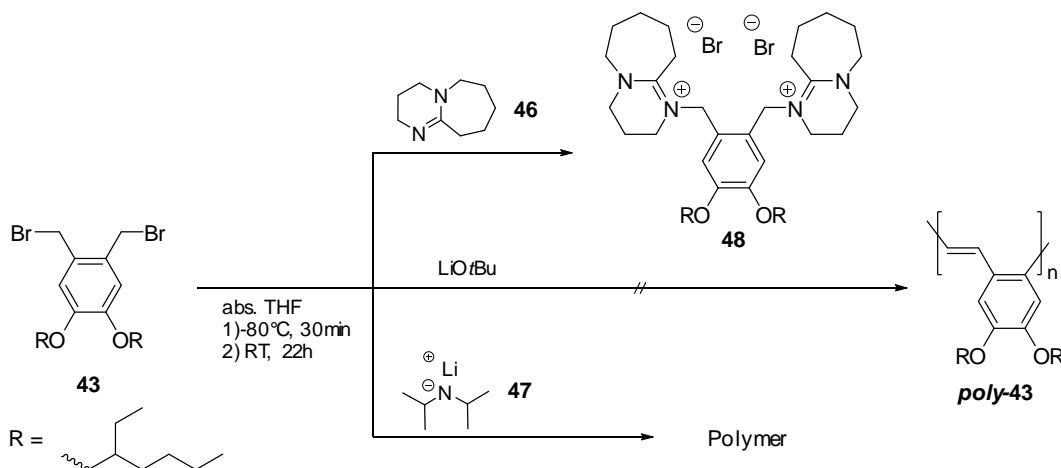
Abbildung 4.3: GPC-Chromatogramme von *o*-PPV **poly-43**, welches bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurde.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass mit zunehmender Temperatur die Ausbeute an *o*-PPV **poly-43** sinkt und die Polymere niedrigere Molmassen aufweisen. Wahrscheinlich ist dies darauf zurück zu führen, dass mit zunehmender Temperatur mehr Abbrüche während des Kettenwachstums erfolgen. Außerdem zeigen die niedrige Polymerausbeute und vollständige Monomer-Umsetzung, dass mit zunehmender Temperatur vermehrt niedermolekulare Nebenprodukte gebildet werden. Somit wird die Bildung der Nebenprodukte mit zunehmender thermischer Energie gegenüber der Polymerisation stärker begünstigt. Um diesem Effekt so gut es geht entgegen zu wirken, muss die Base bei niedriger Temperatur der Monomer-Lösung zugegeben werden, sodass weitere Polymerisationsversuche stets bei -80 °C durchgeführt wurden.

4.1.3 Variation der Base

Der Einfluss verschiedener Basen, wie beispielsweise Natriumhydrid (NaH), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) und Lithium-*tert*-butanolat (LiO^tBu) auf den Verlauf der GILCH-Reaktion bei *p*-PPVs wurde bereits untersucht.^[137] Jedoch führte keine der eingesetzten Basen zu polymerem Material. Es wurden lediglich niedermolekulare Nebenprodukte erhalten. Es wurde vermutet, dass die untersuchten Basen nicht zur Bildung des *p*-Chinodimethans **19** geführt haben, sondern stattdessen eine 1,1-Eliminierung abläuft. Dadurch wird ein instabiles und sehr reaktives Carben gebildet, welches zu niedermolekularen Verbindungen weiter abreagiert. Zur Synthese von *o*-PPVs sind keine vergleichbaren Studien bekannt, sodass in dieser Arbeit auch der Einfluss einiger nicht-nukleophiler Basen auf die *o*-PPV-Synthese nach GILCH untersucht wurde. Hierzu wurden zunächst Basen verwendet, die einen ähnlichen pK_S-Wert wie KO^tBu (pK_S = 19) aufweisen: DBU **46** (pK_S = 12) und LiO^tBu (pK_S = 19). Weiterhin wurde noch Lithium-diisopropylamid **47** (LDA) eingesetzt, welches einen deutlich höheren pK_S-Wert (zwischen 35-40) aufweist. Dabei konnte lediglich bei dem Versuch mit LDA **47** niedermolekulares Polymer (X = 31 %; M_n = 4500 g/mol; M_w = 11000 g/mol) isoliert werden. Mit DBU **46** wurde quantitativ das zweifache Substitutionsprodukt **48** erhalten, welches mithilfe der 2D-NMR-Spektroskopie (¹H,¹H-COSY; ¹H,¹³C-HSQC; ¹H,¹³C-HMBC) eindeutig nachgewiesen werden konnte. Dies war nicht zu erwarten, da

die sterisch anspruchsvolle Base DBU als eigentlich nicht nukleophile Verbindung bekannt ist. In Schema 4.2 sind die verschiedenen Ansätze mit unterschiedlichen Basen samt isolierter Produkte gezeigt.



Schema 4.2: Versuche zur *o*-PPV-Synthese mit unterschiedlichen Basen: DBU **46**, LiO^{*t*}Bu und LDA **47**.

Unter Baseneinwirkung von LiO^{*t*}Bu fand keine Reaktion statt, sodass lediglich das nicht-umgesetzte Monomer **43** zurückgewonnen wurde. Für *tert*-Butanolate ist bekannt, dass der ionische Charakter und damit die Reaktivität sehr stark von der Größe des Gegenions abhängt.^[138] Je größer das Gegenion, desto stärker ist der ionische Charakter der Alkalimetall-Sauerstoff-Bindung. Im Vergleich zur K-O-Koordination führt die Li-O-Koordination also zu einer effektiv schwächeren Basizität, was der Grund dafür sein könnte, dass das Monomer **43** nicht deprotoniert wird und dadurch nicht weiter abreagieren kann.

Durch den Einsatz von LDA **47** konnte zwar Polymer isoliert werden, dieses wies jedoch im Vergleich zum sonst erhaltenen *o*-PPV **poly-43** andere Eigenschaften auf. So hatte das Polymer eine rotbraune Farbe und zeigte keinerlei Lumineszenz unter einer UV-Lampe. Ein ¹H-NMR Spektrum stützte die Vermutung, dass es sich nicht um das konjugierte *o*-PPV **poly-43** handelt (Abbildung 4.4).

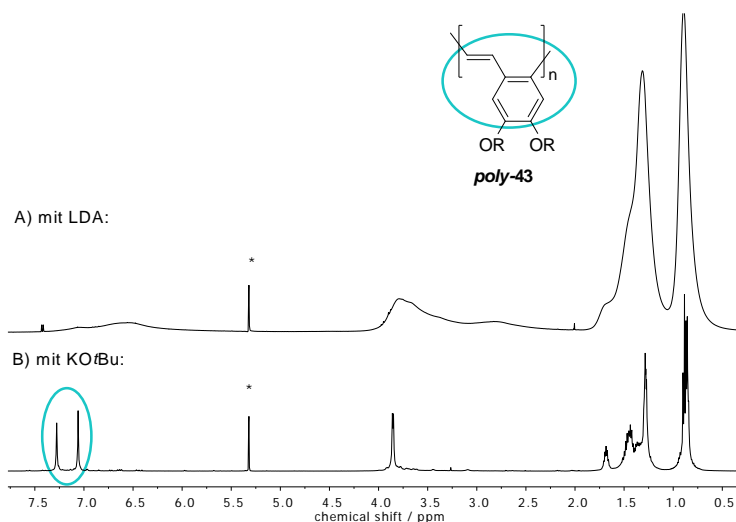


Abbildung 4.4: ^1H -NMR Spektren (in CD_2Cl_2 (*)) vom Polymer, das mit LDA **47** synthetisiert wurde (A) und von *o*-PPV **poly-43**, das mit KO^tBu erhalten wird (B). Die Protonen-Signale des Phenylen-Vinylen-Polymerückgrates sind farbig hervorgehoben.

Im Vergleich zum *o*-PPV **poly-43** wurden deutlich breitere Signale erhalten, die eventuell das Ergebnis von Signalüberlagerung sind und die Charakterisierung des Polymers sehr erschweren. Das breite Signal bei ca. 2.7 ppm könnte den benzylicischen Protonen zugeordnet werden, die durch eine *head-to-head* Verknüpfung entstehen und/oder durch fehlende Eliminierungsreaktion des Precursor-Polymers resultieren. Weiterhin könnten sich durch den Einsatz von LDA **47** vermehrt Carbene gebildet haben, die anschließend unkontrolliert abreagieren. Eine genaue Identifizierung des Polymers konnte an dieser Stelle nicht durchgeführt werden. Es ist jedoch offensichtlich, dass es sich bei dem entstandenen Material vermutlich nicht um das *o*-PPV **poly-43** handelt.

In Bezug auf die Art der Base kann also festgehalten werden, dass sich unter den getesteten Basen KO^tBu – wie dies bereits für *p*-PPVs der Fall ist - am besten dazu eignet, *o*-PPVs nach GILCH zu synthetisieren. Im nächsten Schritt sollte nun überprüft werden, welchen Einfluss die Menge an eingesetztem KO^tBu auf den Polymerisationsverlauf ausübt.

4.1.4 Variation der KO^tBu -Äquivalente

Wird der Mechanismus zur Synthese der PPVs nach GILCH betrachtet, so sind formal zwei Äquivalente Base notwendig, um konjugiertes Polymer zu erhalten. Der gängige

Überschuss an KO^tBu (> 4 Äq.) wird bei der *p*-PPV-Synthese eingesetzt, um eine vollständige Eliminierung am Precursor-Polymer zu gewährleisten und dadurch den Halogengehalt im Polymer minimal zu halten, da Halogenreste die Effizienz einer OLED massiv herabsetzen (siehe Kapitel 2.3.1). Bereits in der frühen Arbeit von GILCH aus dem Jahr 1966 wurde zur Klärung des mechanistischen Ansatzes (Schritt- vs. Kettenwachstum) ein Versuch unternommen, das *p*-PPV **14** mit lediglich 30 Mol-% an Base zu erhalten.^[103] Dieser Ansatz lieferte im Gegensatz zum unlöslichen *p*-PPV **14** ein lösliches Polymer, welches mithilfe der Elementaranalyse als Prepolymer **20** identifiziert werden konnte.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden in dieser Arbeit Ansätze mit 1, 2, 4, 5 und 6 Äquivalenten KO^tBu durchgeführt. Die Experimente mit einem Basenunterschuss (1-2 Äq.; Tabelle 4.3 #1, #2) dienen dem Versuch, das entsprechende *ortho*-Prepolymer zu isolieren, während durch den Einsatz eines Basenüberschusses (≥ 4 Äq.; #3, #4, #5) der Einfluss von KO^tBu auf die Ausbeuten und Molmassen der Polymere untersucht werden sollte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der KO^tBu-Äquivalente.

#	KO ^t Bu-Äq.	X [%] ^a	M _n [g/mol] ^b	M _w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	1	31	31 000	51 000	1.67
2	2	41	63 000	100 000	1.60
3	4	62	66 000	195 000	2.94
4	5	43	42 000	61 000	1.44
5	6	53	30 000	43 000	1.43

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{\text{Wdh-Einheit}}/n_{\text{Monomer}}$ berechnet; ^b gegen PS-Standard

In Abbildung 4.5 sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme dargestellt.

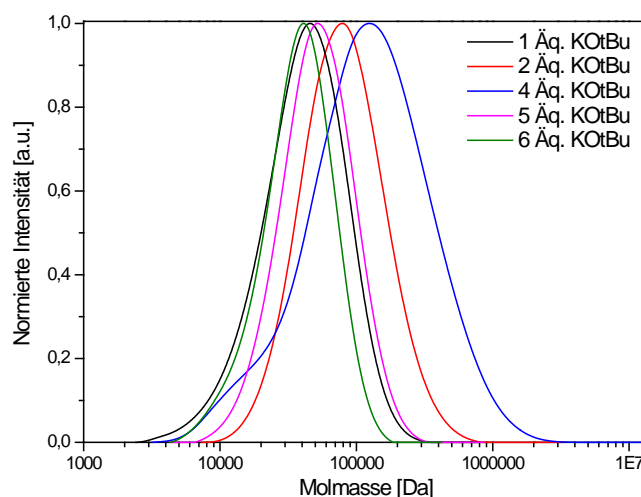


Abbildung 4.5: GPC-Chromatogramme von *o*-PPVs **poly-43**, welche unter Variation der KO^tBu-Äquivalenten hergestellt wurden.

Unabhängig von den eingesetzten KO^tBu-Äquivalenten konnte bei allen Ansätzen Polymer isoliert werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass es sich stets nur um das konjugierte *o*-PPV **poly-43** handelte. Damit konnte - im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der *p*-PPV-Synthese - bei diesen Versuchen mit einem Unterschuss an Base (#1, #2) kein Prepolymer isoliert werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Eliminierung zum *o*-PPV **poly-43** sehr schnell verläuft, was auch die niedrige Ausbeute bei diesen Ansätzen erklärt: Ein Teil der Base wird zum Deprotonieren eines Teils des Monomeren **43** verbraucht. Wenn anschließend der andere Teil zügig bei der Eliminierung zum *o*-PPV **poly-43** abreagiert, ist nach einer gewissen Zeit nicht mehr genügend Base vorhanden, um weiteres Monomer zu deprotonieren und dadurch das „aktive Monomer“ nach zu bilden.

Weiterhin ist zu erkennen, dass ein großer Überschuss an Base (> 4 Äq.; #4, #5) zu Polymeren führt, die eher niedrigere Molmassen aufweisen. Zudem sinkt die Ausbeute an *o*-PPV **poly-43**. Die Abnahme in der Ausbeute deutet darauf hin, dass der Basenüberschuss die Bildung von Nebenprodukten begünstigt und dadurch weniger „Monomerbausteine“ für das Kettenwachstum zur Verfügung stehen. Letzteres würde auch die Abnahme in den Molmassen erklären. Anhand dieser Erkenntnisse kann festgehalten werden, dass der Ansatz mit 4 Äq. KO^tBu (#3) am vielversprechendsten ist, da so *o*-PPVs in relativ hoher Ausbeute und hohen Molmassen erreicht werden. Im Folgenden sollte überprüft werden, welchen Einfluss die Reaktionszeit auf die *o*-PPV-Synthese nach GILCH hat.

4.1.5 Variation der Reaktionszeit

Um den Einfluss der Reaktionszeit auf Polymerausbeute und Molmassen zu überprüfen, wurden drei Ansätze unter den bereits ermittelten optimierten Bedingungen durchgeführt und jeweils nach 1, 2 bzw. 22 Stunden nach Basenzugabe durch Fällung in Methanol abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Reaktionszeit nach Basenzugabe.

#	Reaktionszeit [h] ^a	X [%] ^b	M _n [g/mol] ^c	M _w [g/mol] ^c	PDI ^c
1	1	55	72 000	136 000	1.89
2	2	53	99 000	272 000	2.74
3	22	62	66 000	195 000	2.94

^anach Basenzugabe; ^bPolymerausbeute (X) wurde über $n_{\text{Wdh-Einheit}}/n_{\text{Monomer}}$ berechnet; ^cgegen gegen PS-Standard

Die entsprechenden GPC-Chromatogramme sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

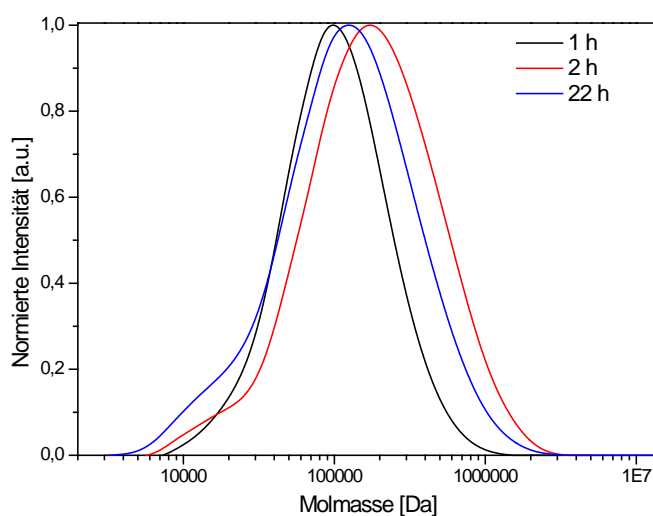


Abbildung 4.6: GPC-Chromatogramme von *o*-PPVs **poly-43**, die nach 1, 2 und 22 Stunden gefällt wurden.

Es zeigt sich, dass bereits eine Stunde nach Basenzugabe das Polymer mit relativ hoher Molmasse gebildet ist (#1). Anhand der NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei um das konjugierte *o*-PPV **poly-43** handelt. Es konnten keine Signale detektiert werden, die auf das Prepolymer bzw. unvollständige Eliminierung hindeuten. Diese Beobachtung stützt erneut die Aussage, dass die Eliminierung zum *o*-PPV **poly-43** sehr schnell verläuft, was bereits bei der Variation der KO^tBu-

Äquivalente im Kapitel 4.1.4 geschlussfolgert wurde. Lediglich die Ausbeute des Polymers ist bei dem „Langzeitversuch“ höher, sodass nachfolgende Versuche stets 22 Stunden bei RT gerührt wurden.

Neben der Variation der Base, Basenäquivalente, Monomer-Konzentration, Temperatur und Reaktionszeit wurde zudem die Abgangsgruppe am Monomer variiert. Hierzu wurde anstelle von Brom Chlor gewählt. Die Ergebnisse sind Gegenstand des folgenden Unterkapitels.

4.1.6 Variation der Abgangsgruppe

Es ist bekannt, dass das Austrittsvermögen der Halogene von Iod nach Fluor stark abfällt. Dieser Sachverhalt trifft auch auf die GILCH-Synthese von *p*-PPVs zu. Während bei dem Brom-substituierten Monomer eine quantitative Umsetzung zum *p*-Chinodimethan in Tieftemperatur-NMR-Experimenten nachgewiesen werden konnte, wurde für das Chlor-substituierte Monomer lediglich eine 75 %-ige Umsetzung unter analogen Bedingungen beobachtet.^[139]

Im Hinblick auf die Synthese der *o*-PPVs sollte nun ebenfalls überprüft werden, ob durch den Einsatz eines Chlor-substituierten Monomeren **43b** die Bildung von Nebenprodukten herabgesetzt werden kann und ob sich die Änderung der Reaktivität positiv auf den Polymerisationsverlauf auswirkt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Polymerausbeute (X) und Molmassen in Abhängigkeit der Abgangsgruppe.

#	Abgangsgruppe	X [%] ^a	M _n [g/mol] ^b	M _w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	Br	62	66 000	195 000	2.94
2	Cl	48	54 000	87 000	1.61

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{\text{Wdh-Einheit}}/n_{\text{Monomer}}$ berechnet; ^bgegen PS-Standard

Der Versuch mit Chlor-substituiertem Monomer (#2) führte zu etwas niedrigerer Polymerausbeute und niedrigeren Molmassen. Daraus wurde geschlussfolgert, dass durch Variation der Abgangsgruppe kein positiver Effekt auf den Polymerisationsverlauf erzielt werden kann. Bei der Betrachtung der Nebenprodukte war lediglich eine Veränderung der Nebenprodukt-Zusammensetzung zu erkennen, auf die in Kapitel 4.3.1.1 näher eingegangen wird.

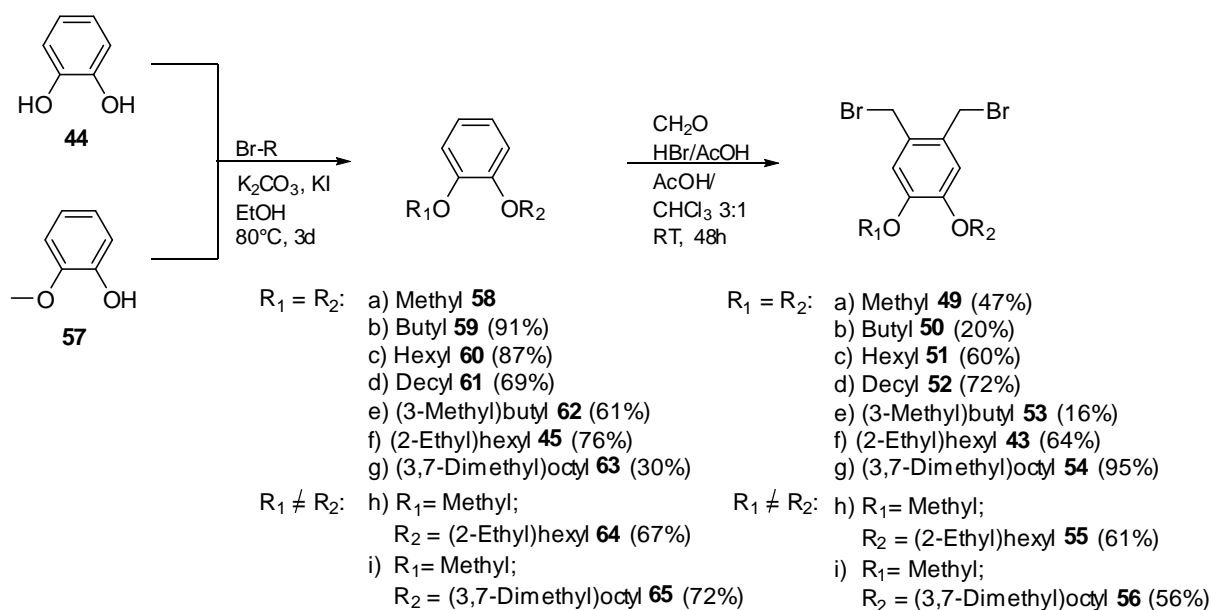
4.1.7 Fazit

Aus den beschriebenen Optimierungsversuchen kann als Fazit festgehalten werden, dass vor allem die Monomer-Konzentration und die Art der Base einen enormen Einfluss auf die GILCH-Polymerisation von *o*-PPVs haben. Um einen positiven Einfluss auf Polymerausbeute und Molmassen zu erzielen, sollte Kalium-*tert*-butanolat als Base und eine möglichst konzentrierte Monomer-Lösung verwendet werden. Weiterhin werden bei tiefen Temperaturen (-80 °C), 4 Äquivalenten Base, längerer Reaktionszeit und Einsatz eines Brom-substituierten Monomers die besten Ergebnisse bei der Synthese des *o*-PPVs **poly-43** im Hinblick auf Polymerausbeute und Molmassen erreicht.

Unter den optimierten Bedingungen wurden im nächsten Schritt unter Variation der Seitenkette weitere Alkyloxy-*o*-PPVs synthetisiert und untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.2 Studien zur Variation der Alkyloxy-Substituenten

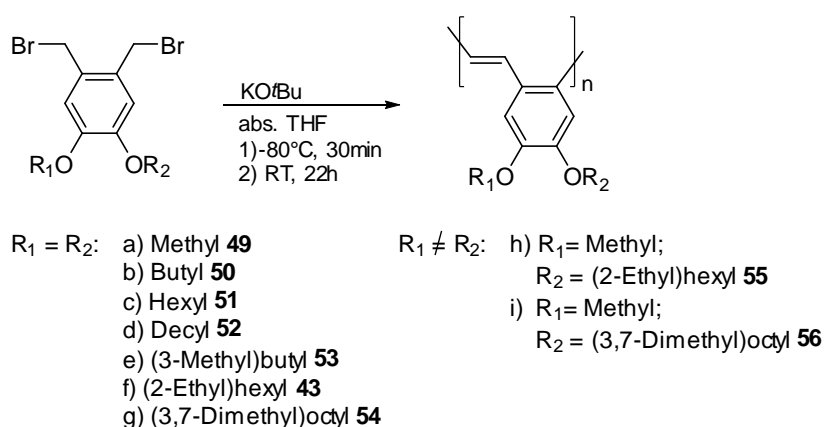
Die Variation der Länge der eingesetzten Alkoxy-Substituenten sollte im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften keine Veränderungen herbeiführen. Sie müsste jedoch eine Auswirkung auf die Löslichkeit der resultierenden Polymere haben. So wurde bei dem Einsatz des Methoxy-substituierten Monomers **49** in Vorarbeiten anders als bei dem bereits vorgestellten Ethylhexyloxy-substituiertem *o*-PPV **poly-43** etwas überraschend ein unlösliches Polymer erhalten.^[134] Dieses Ergebnis sollte zunächst reproduziert werden. Zusätzlich waren die weiteren, in Schema 4.3 gezeigten Monomere **50 – 56** zu synthetisieren und anschließend unter den optimierten Bedingungen zu den entsprechenden *o*-PPVs **poly-50 - 56** zu polymerisieren (Schema 4.4). Die Synthese der Monomere erfolgte, wie bereits für das Ethylhexyloxy-Monomer **43** beschrieben, in zwei Stufen ausgehend von Catechol **44** bzw. 2-Methoxyphenol **57** (für die unsymmetrischen Monomere **55** und **56**) sowie in einer Stufe ausgehend von 1,2-Dimethoxybenzol **58** (für Monomer **49**).



Schema 4.3: Synthetisierte Monomere **43**, **49-56** mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.

Es konnten alle in Schema 4.3 gezeigten Monomere **43**, **49-56** und Zwischenstufen **59-65** erfolgreich, in hoher Reinheit und in teilweise sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Identität dieser Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch und mithilfe der Massenspektrometrie zweifelsfrei nachgewiesen.

Im nächsten Schritt wurden die Monomere **49-56** unter den zuvor ermittelten optimierten Bedingungen in einer GILCH-Polymerisation zu den entsprechenden *o*-PPVs *poly49 – poly56* umgesetzt (Schema 4.4).



Schema 4.4: GILCH-Polymerisation der *o*-PPVs *poly43,49-56* mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.

Unabhängig von der Länge der Alkoxy-Substituenten konnten in allen Fällen *o*-PPVs isoliert werden. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse bezüglich der Ausbeute (X) und Molmassen (M_w , M_n , PDI) der synthetisierten Polymere aufgelistet.

Tabelle 4.6: Ausbeuten (X) und Molmassen von synthetisierten *o*-PPVs **poly-43**, **poly-49 – 56** mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.

#	<i>o</i> -PPV (R_1 , R_2) poly-##	X [%] ^a	M_n [g/mol] ^b	M_w [g/mol] ^b	PDI ^b
A	Methyl 49	20	- ^c	- ^c	- ^c
B	Butyl 50	38	60 800	122 000	2.01
C	Hexyl 51	43	51 700	108 000	2.06
D	Decyl 52	60	72 300	110 000	1.52
E	3-Methylbutyl 53	41	38 200	62 000	1.62
F	2-Ethylhexyl 43	62	66 700	195 200	2.92
G	3,7-Dimethyloctyl 54	65	73 800	157 100	2.13
H	R_1 = Methyl; R_2 =2-Ethylhexyl 55	35	68 600	188 900	2.75
I	R_1 = Methyl; R_2 =3,7-Dimethyloctyl 56	41	28 300	52 200	1.84

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{\text{Wdh-Einheit}}/n_{\text{Monomer}}$ berechnet; ^b gegen PS-Standard; ^c unlöslicher, braun-gelber Feststoff

Die Ergebnisse zeigen, dass bei symmetrischen Monomeren (**43**, **49-54**) mit zunehmender Länge der Alkyloxy-Seitenkette eine höhere Polymerausbeute erzielt werden kann als bei unsymmetrischen Monomeren (**55**, **56**). Eine Ausnahme stellt hier das doppelt Methoxy-substituierte Monomer **49** dar, dessen Polymerisation stets zu unlöslichem Produkt, vermutlich **poly-49** (#A), führte.

Bezüglich der Molmassen lässt sich kein bestimmter Trend erkennen. Vielmehr schwanken die Werte in einem recht engen Bereich. Wird ausgehend von diesen Molmassen der Polymerisationsgrad (P_n) berechnet, so wird für längere Alkyloxy-Seitenketten tendenziell ein niedrigerer Polymerisationsgrad erhalten. Unter zusätzlicher Betrachtung des Verlaufs der Ausbeuten könnte daraus abgeleitet werden, dass mit zunehmender Länge der Seitenkette zwar prozentual mehr Polymer entsteht, dieses jedoch im Mittel aus geringerer Anzahl der Monomereinheiten aufgebaut ist. Weiterhin sollten die in Tabelle 4.6 aufgeführten Molmassen mit Vorsicht betrachtet werden, da es sich um relative, gegen Polystyrol (PS)-Standard kalibrierte Molmassen handelt. Die Konformation in Lösung und damit verknüpft das hydrodynamische Volumen der *o*-PPVs kann sich im Vergleich zu der Konformation von Polystyrol massiv

unterscheiden. Dies trifft beispielsweise bei der eher Stäbchen-förmigen Konformation von *p*-PPVs zu, welche sich von der Knäuel-artigen Konformation von PS stark unterscheidet. Dadurch werden für *p*-PPVs bei PS-Kalibration stets überbewertete Molmassen erhalten. Die absoluten Molmassen des *o*-PPVs mit Ethylhexyloxy-Seitenkette **poly-43** (#F) wurden daher über die SEC (engl.: *size exclusion chromatography*) mit einem LS-Detektor (engl.: *light scattering*) bestimmt. Sie lieferte unter Annahme eines Brechungsindexinkrements von $dn/dc = 0.0982 \text{ mL/g}$ eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 303\,000 \text{ g/mol}$ (Vgl. Brechungsindexinkrement von Polystyrol: $dn/dc = 0.185 \text{ mL/g}$). Damit ist die tatsächliche Molmasse von *o*-PPVs fast doppelt so hoch als die gegen PS-Standard durch GPC bestimmte relative Molmasse und wird unterbewertet. Hinsichtlich der Konformation der *o*-PPVs kann daraus geschlossen werden, dass die Polymerketten im Vergleich zum PS in THF eine dichtere, kompaktere Konformation annehmen und bei gleichem Molekulargewicht ein geringeres hydrodynamisches Volumen aufweisen.

Die synthetisierten *o*-PPVs **poly-43**, **50 – 56** (#A bis #I) wurden weiterhin hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 4.7 zeigt Fotos der Polymeren in THF bei Tageslicht und unter einer UV-Lampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$).



Abbildung 4.7: Fotos von Lösungen der Alkyloxy-*o*-PPVs (a-i) in THF ($c = 50 \text{ mg/mL}$) bei Tageslicht (links) und unter UV-Lampe (366 nm, rechts).

Für alle Polymerlösungen wurde dazu eine vergleichsweise hohe Konzentration von 50 mg/mL gewählt, um die hervorragende Löslichkeit der Polymere darzustellen (ausgenommen **poly-49**). Unter UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass alle löslichen *o*-PPVs türkises Licht emittieren. Es wurde zudem die Löslichkeit in weiteren gängigen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol, Diethylether, Hexan, Dichlormethan, Chloroform und 1,4-Dioxan getestet, wobei kein vermindertes Löslichkeitsverhalten beobachtet werden konnte. Einzig das Methoxy-*o*-PPV **poly-49** (#A) war auch in diesen Lösungsmitteln unlöslich.

Des Weiteren wurden von allen Polymerlösungen die in Abbildung 4.8 gezeigten Absorptionsspektren in THF aufgenommen.

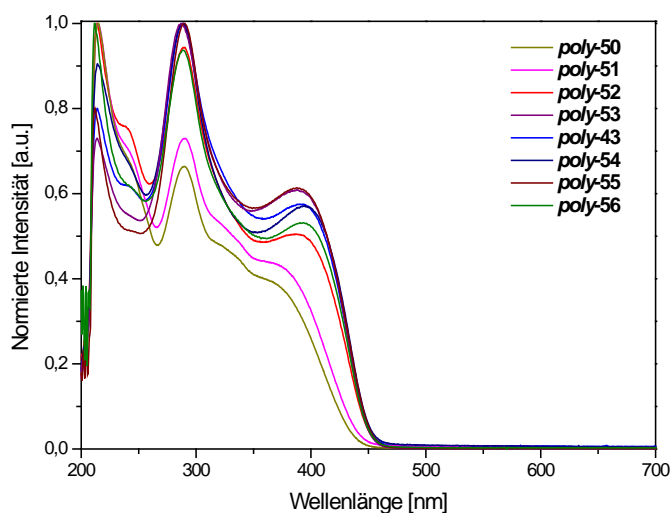


Abbildung 4.8: Absorptionsspektren von *o*-PPVs **poly-43, 50-56** mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten.

Wie bereits visuell anhand der Emissionsfarbe unter der UV-Lampe zu erkennen war, zeigen auch die Absorptionsspektren keine signifikanten Unterschiede. Die zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$) entsprechen den Elektronenübergängen des aromatischen Systems, während der Übergang im sichtbaren Wellenlängenbereich ($\lambda_{\text{max}} \approx 390 \text{ nm}$) aus dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems der Phenylen-Vinyleneinheiten resultiert.^[140] Mithilfe des Absorptionsspektrums kann aus dem Onset-Wert der langwelligsten Absorptionsbande (λ_{abs}) die optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) bestimmt werden (Tabelle 4.7). Zusätzlich zu der optischen Bandlücke wurden mithilfe von Cyclovoltammetriemessungen die HOMO/LUMO-Lagen der *o*-PPVs **poly-43, 50 – 56** bestimmt. Nähere Informationen zu der cyclovoltammetrischen Messung (verwendete Elektroden, Messparameter, etc.) finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit in Kapitel 6.1. Die Berechnung der HOMO/LUMO-Lagen erfolgt über die Onset-Potentiale der Oxidation ($E_{\text{onset,ox}}$) bzw. Reduktion ($E_{\text{onset,red}}$), die zuvor auf das Formalpotential von Ferrocen (0.4 V gegen Standard-Calomel-Elektrode (SCE)^[141]) kalibriert wurden. Die Onset-Potentiale werden aus dem Schnittpunkt der Tangenten der Oxidations- bzw. Reduktionswelle erhalten. Die Differenz der Onset-Potentiale liefert dementsprechend den HOMO-LUMO-Abstand und damit ΔE_{g} . In Abbildung 4.9 ist das Vorgehen am Beispiel von

poly-50 verdeutlicht. Die Cyclovoltammogramme aller anderen Alkyloxy-*o*-PPVs *poly-43*, 51-56 befinden sich im Anhang.

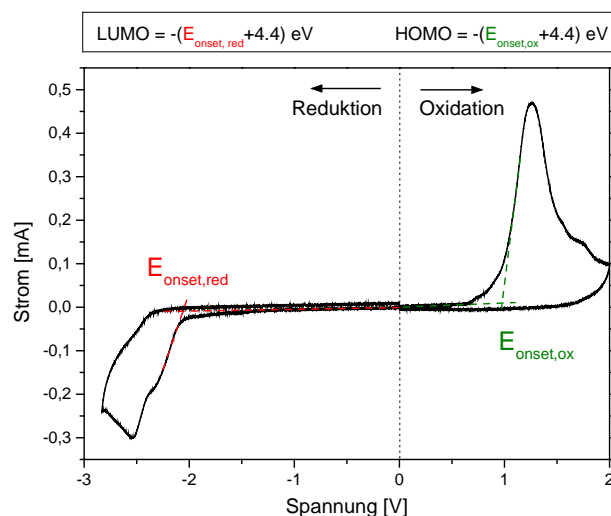


Abbildung 4.9: Cyclovoltammogramm von *poly-50* mit dem oxidativen und reduktiven Bereich und eingezeichneten Onset-Potentialen, aus denen sich über die dargestellten Formeln die HOMO/LUMO-Lagen berechnen lassen.

Wie zu sehen ist, werden bei *poly-50* (#B) sowohl in oxidativer als auch in reduktiver Richtung jeweils irreversible Oxidations- bzw. Reduktionswellen erhalten. Dasselbe gilt auch für die anderen Polymere. In Tabelle 4.7 sind nun die ermittelten Onset-Werte der langwelligsten Absorptionsbande (λ_{abs}) samt optischer Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie die Ergebnisse aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung (HOMO/LUMO-Lagen und daraus berechnete Bandlücke (ΔE_{g})) aufgeführt.

Tabelle 4.7: Optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von *o*-PPVs mit unterschiedlichen Alkyloxy-Substituenten *poly-43*, 50-56.

#	<i>o</i> -PPV (R ₁ , R ₂) <i>poly-##</i>	λ_{abs} [nm] ($\Delta E_{\text{g,abs}}$ [eV] ^a)	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE_{g} [eV]
B	Butyl 50	446 (2.78)	-5.31	-2.08	3.23
C	Hexyl 51	447 (2.77)	-5.57	-2.19	3.38
D	Decyl 52	451 (2.75)	-5.56	-2.04	3.52
E	3-Methylbutyl 53	449 (2.76)	-5,53	-2.29	3.24
F	2-Ethylhexyl 43	450 (2.76)	-5.74	-2.35	3.39
G	3,7-Dimethyloctyl 54	451 (2.75)	-5.62	„b	„b
H	R ₁ = Methyl; R ₂ =2-Ethylhexyl 55	451 (2.75)	-5.52	-2.15	3.37
I	R ₁ = Methyl; R ₂ =3,7-Dimethyloctyl 56	451 (2.75)	-5.62	-2.13	3.49

^a $E_{\text{g,abs}} = h \cdot c / \lambda_{\text{abs}}$; ^bEpa außerhalb des messbaren Potentialbereichs

Die Absorptionskante (λ_{abs}) aller untersuchten *o*-PPVs ist wie erwartet sehr ähnlich und liegt bei ca. 450 nm. Somit ergibt sich für alle *o*-PPVs mit Alkyloxy-Substituenten eine optische Bandlücke von ungefähr 2.8 eV. Auch die HOMO/LUMO-Lagen zeigen nur sehr geringe Unterschiede, die auf Mess- und Ableseungenauigkeiten zurückgeführt werden können. Damit werden für die HOMO-Lage Werte um -5.5 eV und für die LUMO-Lage Werte um -2.2 eV erhalten. Aus der Differenz lässt sich eine Bandlücke von ca. 3.4 eV berechnen. Für ***poly-54*** (#G) konnte kein LUMO-Wert berechnet werden, da das Spitzenpotential (E_{pa}) der Reduktionswelle außerhalb des messbaren Bereichs lag und somit kein Onset-Wert für die Reduktion ($E_{\text{onset,red}}$) ermittelt werden konnte. Jedoch sollte diese in einem ähnlichen Bereich kommen wie bei den anderen Polymeren.

Weiterhin ist aus Tabelle 4.7 ersichtlich, dass die Werte der optischen Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) um etwa 0.6 eV kleiner sind als die über die Cyclovoltammetrie berechneten elektronischen Bandlücke (ΔE_{g}). Dieser Sachverhalt wird den freien Ladungsträgern, die bei der Cyclovoltammetrie in das Material injiziert werden, zugeschrieben.^[142-143] Die elektronische Bandlücke wird dabei aus der Differenz zwischen dem Ionisationspotential (I_{p}) und Elektronenaffinität (E_{a}) berechnet und beinhaltet die Bindungsenergie vom Elektronen-Loch-Paar im angeregten Zustand.^[144] Bei der Messung mittels Absorptionsspektroskopie hingegen muss lediglich der Schwellenwert zur Absorption eines Photons überwunden werden. Somit entspricht die Differenz zwischen der elektronischen Bandlücke (ΔE_{g}) und der optischen Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) der Bindungsenergie des Elektronen-Loch-Paares. Nur bei Materialien mit sehr niedriger Bindungsenergie werden für die optische und elektronische Bandlücke ähnliche Werte erhalten.

Für die Charakterisierung der *o*-PPVs ist die elektronische Bandlücke (ΔE_{g}) von größerer Bedeutung, da diese Polymerklasse eine Alternative zu den bekannten Emitter-Materialien darstellen soll, in die Elektronen bzw. Löcher injiziert werden. Zudem ist die Kenntnis der HOMO/LUMO-Lagen der *o*-PPV wichtig, um bei der Bauteilherstellung energetisch passende Elektrodenmaterialien auszuwählen und damit die Schottky-Barrieren relativ gering zu halten (Vgl. Kapitel 2.1).

Zur Untersuchung der Photolumineszenz wurde zunächst aus dem Absorptionsspektrum von ***poly-43*** in THF die Wellenlänge der zwei langwelligsten Absorptionsbanden ermittelt ($\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$). Diese werden

anschließend als Anregungswellenlängen für die Emissionsmessung von **poly-43** in THF eingesetzt. Bei der Anregungswellenlänge von 290 nm konnte keine Emission detektiert werden, während bei der Anregung mit 390 nm das in Abbildung 4.10 gezeigte Emissionsspektrum resultiert. Das Emissionsspektrum ist zusammen mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum von **poly-43** (#F) gezeigt.

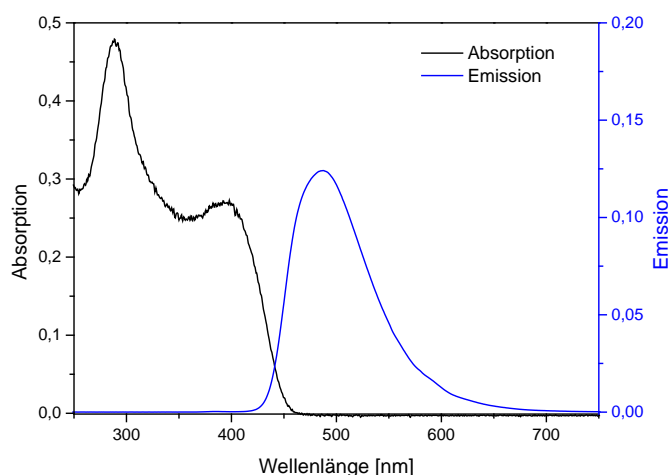


Abbildung 4.10: Absorptions-(schwarz) und Emissionsspektrum (blau) von **poly-43** in THF. Anregungswellenlänge für Emission: 390 nm.

Wie zu sehen ist, zeigt sich bei der Anregungswellenlänge von 390 nm im Emissionsspektrum ein einzelnes Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{PL,max}} = 488 \text{ nm}$. Diese Emissionswellenlänge entspricht einer türkisenen Farbe mit den CIE-Normkoordinaten (x,y): 0.185, 0.345. Da die Absorptionsspektren der anderen Alkyloxy-*o*-PPVs **poly-50-poly-56** nahezu identisch sind, kann an dieser Stelle die ermittelte Emissionswellenlänge auf alle untersuchten Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs übertragen werden.

Werden nun die Ergebnisse der in diesem Kapitel untersuchten *o*-PPVs mit den identisch substituierten *p*-PPVs verglichen, so kann festgehalten werden, dass durch die *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten eine signifikante Änderung in der Absorptions- und Emissionswellenlänge zu verzeichnen ist. Die Untersuchung des Poly(2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen)s, welches das *para*-Pendant zum **poly-43** darstellt, lieferte beispielsweise Emissionswellenlängen von $\lambda_{\text{PL,max}} = 575 \text{ nm}$ und 598 nm (CIE (x,y): 0.488, 0.509), was einer orangeroten Emissionsfarbe entspricht. Somit konnte erstmals gezeigt werden, dass durch die *ortho*-Verknüpfung

der Phenylen-Vinyl-Einheiten eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge von ca. 90 nm erreicht werden kann.

Diese Erkenntnis lieferte die Motivation, durch den Einsatz weiterer Substituentenklassen die elektronische Situation in den Phenyl-Einheiten so zu verändern, dass sich die Emissionswellenlänge eventuell noch weiter in den blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschiebt (siehe Kapitel 4.5).

Des Weiteren wurde sich eingehender mit dem Polymerisationsmechanismus befasst. Zuerst sollen im folgenden Kapitel die Ergebnisse zu diesen Studien und im Anschluss die Arbeiten zur Variation der Substituenten vorgestellt werden.

4.3 Studien zum Polymerisationsmechanismus von Alkyloxy-substituierten Monomeren

Zunächst werden die Untersuchungen und Charakterisierungen der bei der GILCH-Polymerisation von Alkyloxy-Monomeren gebildeten Nebenprodukte präsentiert. Anschließend werden die Ergebnisse der *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experimente, die in Zusammenarbeit mit Dr. Volker Schmidts aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thiele durchgeführt wurden, vorgestellt. Abschließend wird der Mechanismus der GILCH-Polymerisation zur Synthese von *o*-PPVs theoretisch beschrieben, was mithilfe von Berechnungen über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und in Kooperation mit PD Dr. Stefan Immel erfolgte.

4.3.1 Charakterisierung der Nebenprodukte

Bei allen *o*-PPV-Synthesen nach GILCH unter Verwendung von Alkyloxy-substituierten Monomeren wurde der niedermolekulare Rückstand d.h. das, was in Methanol nicht gefällt werden konnte, (**nR-43**, **49-50**) NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei fiel auf, dass unabhängig von der Art der Alkyloxy-Seitenkette sehr ähnliche Signalmuster für die niedermolekulare Fraktion erhalten wurden. Diese sind in Abbildung 4.11 in den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren deutlich zu erkennen.

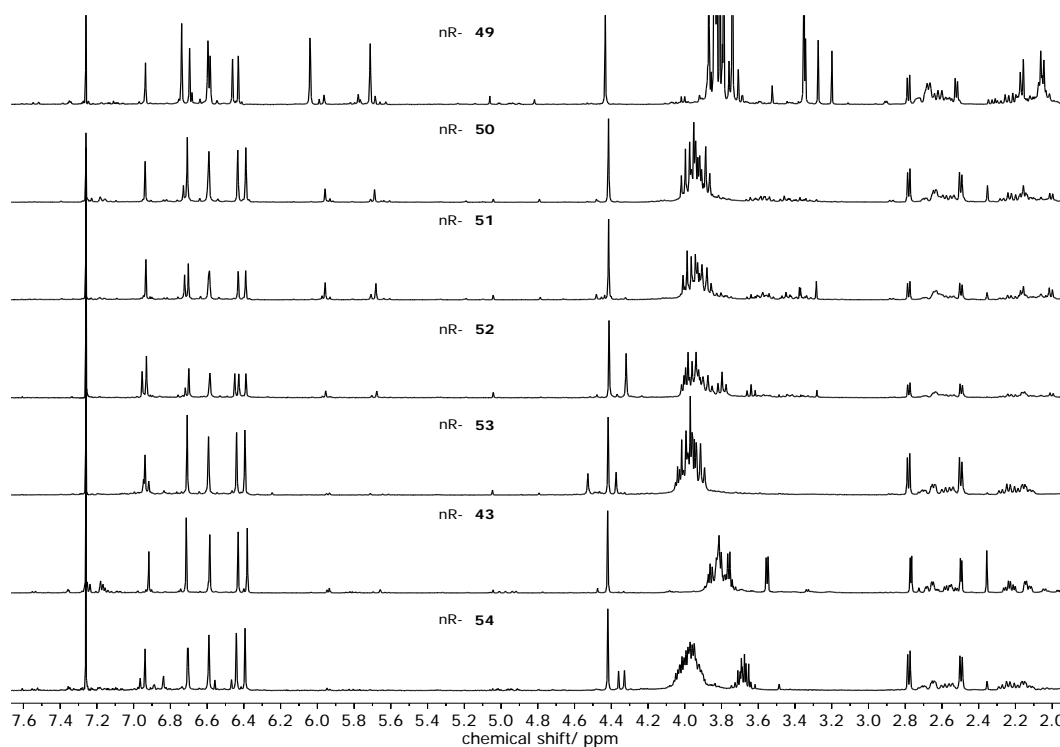


Abbildung 4.11: Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl_3) der niedermolekularen Rückstände **nR-43**, **49** – **54** aus den *o*-PPV-Synthesen nach GILCH unter Verwendung unterschiedlicher Alkyloxy-Substituenten.

Beispielsweise ist in allen ^1H -NMR-Spektren ein Singulett bei 4.4 ppm zu erkennen, welches vermeintlich benzylicchen Protonen zugeordnet werden kann. Es konnte jedoch ausgeschlossen werden, dass dieses Signal den Protonen der benzylicchen CH_2Br -Einheit der Monomere **43**, **49** – **54** entspricht, da dieses Singulett bei 4.6 ppm erscheint und somit stärker entschirmt vorliegt. Weiterhin sind im chemischen Verschiebungsbereich von 6.3 ppm bis 6.8 ppm vier aromatische Singulett-Signale vorhanden. Dieses Signalmuster taucht in allen Spektren auf, wobei es teilweise durch andere Protonen-Signale, wie beispielsweise bei **nR-49**, überlagert vorliegt.

Zur Charakterisierung dieser Nebenprodukte müssen diese zunächst isoliert werden. Hierzu wurde der niedermolekulare Rückstand **nR-43** aus der Polymerisation des Ethylhexyloxy-substituierten *o*-PPVs **poly-43** säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei vier Fraktionen erhalten wurden. Die ^1H -NMR-Spektren der jeweiligen Fraktionen sind samt den Massenanteilen im niedermolekularen Rückstand **nR-43** in Abbildung 4.12 gezeigt.

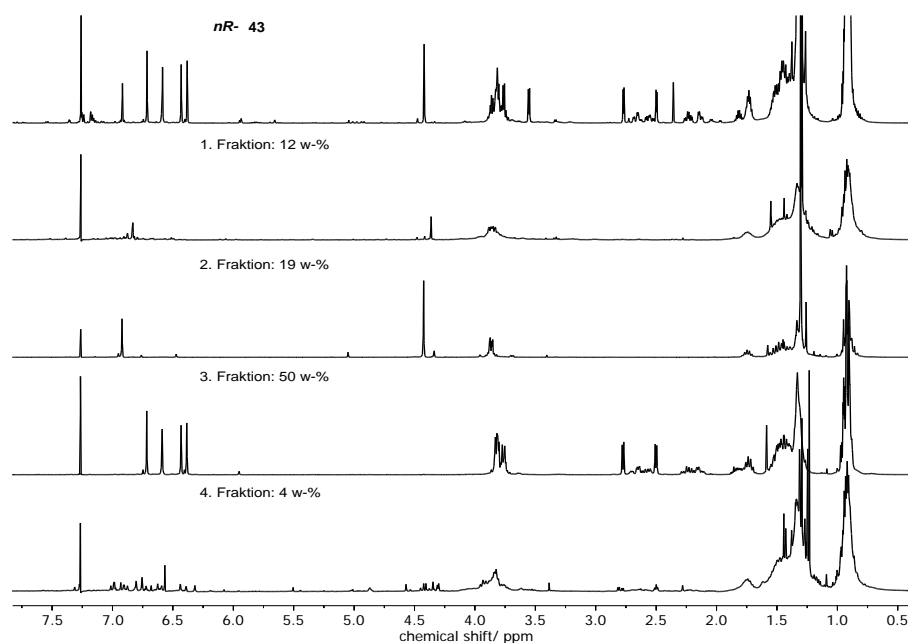


Abbildung 4.12: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl_3) des niedermolekularen Rückstands **nR-43** und der durch Säulenchromatographie isolierten Fraktionen (1 bis 4) samt berechneten Massenanteilen.

Die säulenchromatographische Trennung der Nebenprodukte zeigte, dass sich während der Reaktion überwiegend das in der 3. Fraktion enthaltene Nebenprodukt bildet (50 w-%), dessen Signale bereits in dem NMR-Spektrum des niedermolekularen Rückstandes **nR-43** dominant erscheinen.

Weiterhin entsteht mit 19 w-% ein weiteres Nebenprodukt (2. Fraktion), dem das zuvor beschriebene Singulett bei 4.4 ppm zugeordnet werden kann. Da diese zwei Nebenprodukte den größten Teil (~ 70 w-%) der niedermolekularen Fraktion ausmachen, sollten diese im nächsten Schritt genauer untersucht werden.

4.3.1.1 Charakterisierung des als Fraktion 2 erhaltenen Nebenproduktes

Für die Strukturaufklärung des Nebenproduktes aus der 2. Fraktion wurden zunächst 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Mithilfe dieser Spektren wurde ein einzelner Strukturvorschlag erarbeitet, welcher über die EI-Massenspektrometrie eindeutig als Verbindung **66** (Molekülpeak bei 507 m/z) verifiziert werden konnte. In Abbildung 4.13 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Nebenproduktes **66** und ein Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum gezeigt.

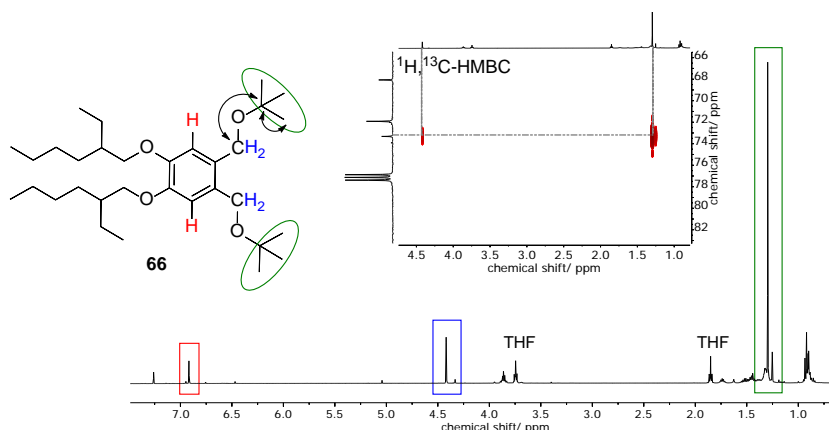


Abbildung 4.13: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl_3) und ein Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum des Nebenproduktes **66** aus der 2. Fraktion mit farbig markierten Protonen-Signalen.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist deutlich das intensive Signal bei 1.3 ppm zu erkennen, welches einer *tert*-Butoxygruppe zugeordnet wurde. Die Kreuzsignale im HMBC-Spektrum zwischen dem quartären ^{13}C -Atom der *tert*-Butoxygruppe bei 73 ppm und den benzyllischen Protonen bei 4.4 ppm sowie den CH_3 -Gruppen der *tert*-Butoxy-Einheit bei 1.3 ppm beweisen, dass es sich bei dem Singulett nicht um KO^tBu -Reste handelt, sondern um das durch die Base zweifach nukleophil substituierte Nebenprodukt **66**.

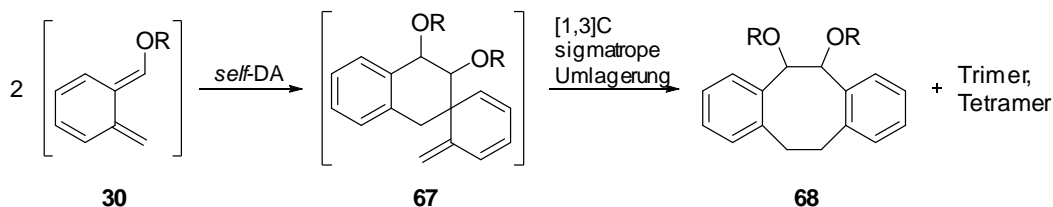
Zu erwähnen ist an dieser Stelle, dass dieses S_N -Nebenprodukt bei Verwendung eines Chlormethyl-substituierten Monomers **43b** nicht erhalten wird, was auf das schwächere Austrittsvermögen von Chlor im Vergleich zum Brom zurück zu führen ist. Das nichtauftreten dieses S_N -Nebenproduktes zeigt jedoch (wie in Kapitel 4.1.6 gezeigt wurde) keinen Einfluss auf die Polymerausbeute, sondern führt lediglich zu einem Anstieg des Anteils des als Fraktion 3 erhaltenen Nebenproduktes. Die Charakterisierung dieses Nebenproduktes wird im folgenden Unterkapitel beschrieben.

4.3.1.2 Charakterisierung des als Fraktion 3 erhaltenen Nebenproduktes

Die Charakterisierung des Nebenproduktes aus der 3. Fraktion gestaltete sich deutlich aufwendiger, da die NMR-Spektren, im Vergleich zu den NMR-Spektren der Verbindung **66**, deutlich mehr Signale und deutlich komplexeres Kopplungsmuster aufwiesen. Mithilfe der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurde jedoch bewiesen, dass es sich um ein dimeres Nebenprodukt handelt, das nur ein Bromatom

enthält (entsprechendes Isotopenmuster). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das dimere Nebenprodukt anstelle von erwarteten vier nur drei Ethylhexyloxy-Seitenketten aufweist. Zudem muss es sich um eine cyclische Verbindung handeln, da Signale von diastereotopen Protonen im Bereich von 2.0 – 3.0 ppm mit komplexen Kopplungsmustern erzeugt werden und anhand der berechneten Doppelbindungsäquivalente (DBE) ein Ring vorliegen muss. Zudem wurden zwei quartäre ^{13}C -Signale detektiert, die nicht im erwarteten chemischen Verschiebungsbereich liegen. Zum einen ein Signal bei 189 ppm, was für einen Carbonyl-Kohlenstoff spricht, und zum anderen ein Signal im Hochfeld bei 32 ppm.

Zur Aufklärung der Konstitution des gefundenen Nebenproduktes wird die Nebenproduktbildung ausgehend von *o*-Chinodimethan **30** näher betrachtet. CHINO *et al.* postulierten dazu den in Schema 4.5 gezeigten Reaktionspfad.^[127-128, 145] Dabei reagieren zunächst zwei *o*-Chinodimethane **30** in einer *self*-DIELS-ALDER-Reaktion (*self*-DA) zu der sehr reaktiven Spiroverbindung **67**, aus der anschließend in einer [1,3]C sigmatropen Umlagerung das Dibenzocyclooctadien **68** sowie Trimer und Tetramere entstehen.

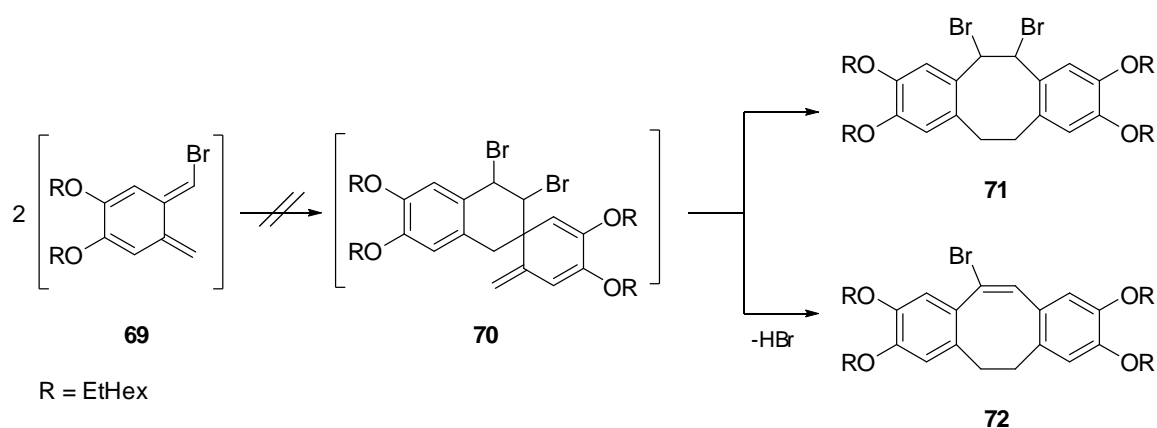


Schema 4.5: Reaktion von *o*-Chinodimethan **30** zu der Spiroverbindung **67**, die anschließend zum Dibenzocyclooctadien **68** weiter reagiert.^[127-128, 145]

Wie in der Arbeit von ERREDE^[146] anhand der unsubstituierten Spiroverbindung gezeigt wurde, ist die Spiroverbindung **67** nur bei tiefen Temperaturen (-78 °C bis 0 °C) stabil und konnte, da Verbindung **67** bei höheren Temperaturen sukzessive zu den gezeigten Nebenprodukten (Dimer **68**, Trimer und Tetramer) abreagiert, unter den von CHINO *et al.* verwendeten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

Anhand dieser Erkenntnisse kann angenommen werden, dass bei der GILCH-Polymerisation ähnliche cyclische Nebenprodukte gebildet werden. In dem betrachteten Fall würde aus dem Ethylhexyloxy-substituierten *o*-Chinodimethan **69** die Spiroverbindung **70** und anschließend das Dibenzocyclooctadien **71** bzw. nach einer

HBr-Eliminierung des Dibenzocyclooctatrien **72** entstehen (Schema 4.6). Diese Annahme wird durch die Signale der diastereotopen Protonen (siehe Ethylen-Brücke bei **71** und **72**) und durch das quartäre ^{13}C -Signal bei 32 ppm (wie bei der Spiroverbindung **70**) gestützt. Jedoch lässt sich damit weder die Abspaltung einer Ethylhexyloxy-Gruppe noch das Vorhandensein eines Carbonyl-Kohlenstoffatoms erklären. Zudem konnten für alle in Schema 4.6 gezeigten Verbindungen keine Molekülpeaks im Massenspektrum detektiert werden. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass ein anderes Produkt gebildet wird.



Schema 4.6: Nebenprodukte **71**, **72**, die ausgehend vom α -Chinodimethan **69** über die Spiroverbindung **70** entstehen könnten, die jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnten.

Nachdem keine der in der Literatur beschriebenen Strukturen nachgewiesen werden konnte und die durchgeführten analytischen Experimente keine eindeutigen Aussagen zuließen, wurden weitere Untersuchungen zur Charakterisierung unternommen. Da das Nebenprodukt aus Fraktion 3 als Öl isoliert wird, konnte keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Um dennoch mehr Informationen über das Material zu erhalten, wurde zunächst in Kooperation mit Prof. Meusinger neben den Routine-2D-NMR-Experimenten (^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC und ^1H , ^1H -COSY) das INADEQATE-NMR-Experiment (engl: *Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment*) durchgeführt, mit dem die Konnektivität von Kohlenstoffatomen durch $^1\text{J}_{\text{C,C}}$ -Korrelation ermittelt werden kann. Dieses Experiment führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg, da Korrelationspeaks des Kohlenstoffgerüsts im Vergleich zu den Signalen der Ethylhexyloxy-Seitenkette kaum bis nicht zu erkennen waren.

Dennoch konnten mithilfe dieser Experimente anhand der Korrelationsspektren die in Abbildung 4.14 gezeigten Strukturvorschläge **73** - **75** erarbeitet werden.

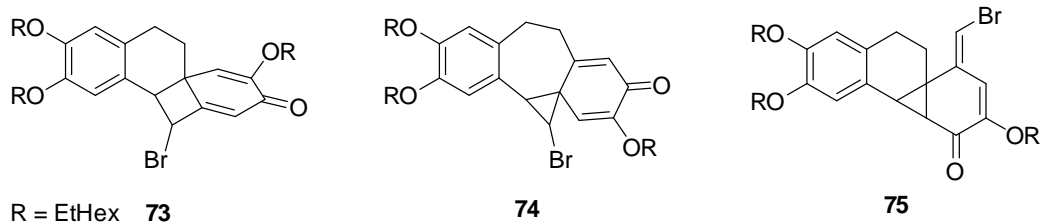
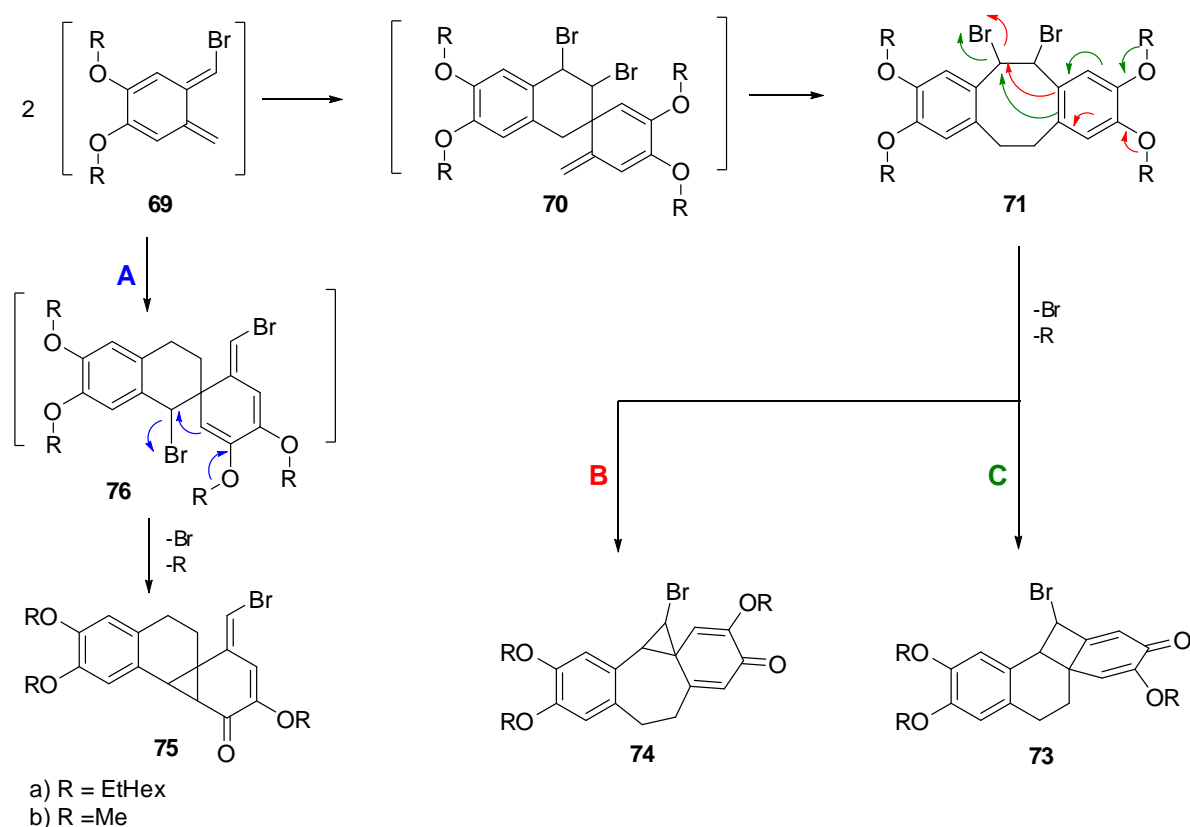


Abbildung 4.14: Strukturvorschläge **73 - 75** für das dimere cyclische Nebenprodukt, die auf Basis der durchgeführten 2D-NMR-Experimente erarbeitet wurden.

Die drei Strukturvorschläge **73-75** stellen Konstitutionsisomere dar und sind somit mit dem aus der Massenspektrometrie ermittelten Molekülpeak im Einklang. Anhand der durchgeführten NMR-Experimente konnte jedoch keines der Konstitutionsisomere **73-75** ausgeschlossen werden. Bezüglich der Bildung dieser Nebenprodukte wurden in Zusammenarbeit mit PD Dr. Immel die in Schema 4.7 gezeigten Überlegungen angestellt.



Schema 4.7: Mechanistische Überlegungen zur Bildung der potentiellen Nebenprodukte **73-75**.

Zur Bildung der Nebenprodukte **73** und **74** wird zunächst, analog dem in Literatur^[127-128, 145] beschriebenen und zuvor in Schema 4.6 gezeigten Weg, das Dibenzocyclo-

octadien **71** gebildet, welches weiter zu **73** (Weg C) bzw. **74** (Weg B) reagiert. Diese Reaktion kann nach einem S_N1 Mechanismus oder nach einem konzertierten S_N2 -Mechanismus ablaufen. Bei dem Konstitutionsisomer **75** wird davon ausgegangen, dass dieses ausgehend von der Spiroverbindung **76** entsteht, die ein Konstitutionsisomer von **70** ist (Weg A). Auch hier ist prinzipiell ein Verlauf nach einem S_N1 - oder S_N2 -Mechanismus möglich.

Um nun die tatsächliche Struktur des Nebenproduktes zu identifizieren bestand die Notwendigkeit weiterer Experimente. Diese Untersuchungen fanden in Kooperation mit Dr. Volker Schmidts aus der Arbeitsgruppe von Prof. Thiele statt. Dabei wurde statt des INADEQUATE-Experimentes, welches Limitierungen im Hinblick auf Sensitivität und Substanzmenge aufweist, ein 1,1-ADEQUATE-Spektrum aufgenommen, das eine selektive Aufnahme von $^1H,^{13}C$ -Zweibindungskorrelationen ermöglicht. In Abbildung 4.15 ist das 1,1-ADEQUATE-Spektrum mit farblich hervorgehobenen Korrelationen und dem daraus hervorgehenden und zur Strukturaufklärung wichtigen Schlüsselfragment der Struktur gezeigt.

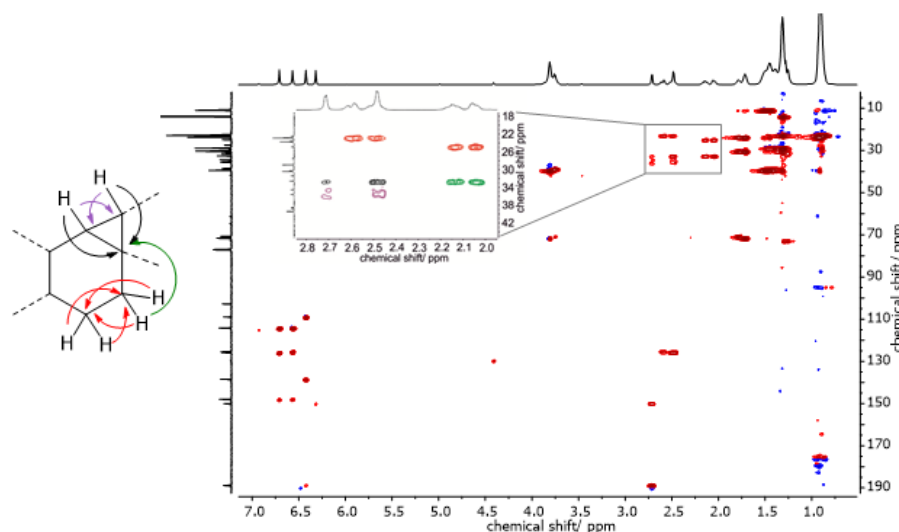


Abbildung 4.15: 1,1-ADEQUATE-NMR-Spektrum (600 MHz, 300 K, $CDCl_3$) und das anhand der Korrelationen bestimmten Strukturfragment.

Mit Hilfe des 1,1-ADEQUATE-Spektrums konnten $^1H,^{13}C$ -Zweibindungskorrelationen der diastereotopen Protonen (grüner Pfeil) und der Protonen der Cyclopropyl-Einheit (schwarze Pfeile) zu dem quartären C-Atom bei 32 ppm detektiert werden. Dieses Strukturfragment ist lediglich mit dem Strukturvorschlag **75** kompatibel, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass es sich um die tatsächliche Struktur des Nebenproduktes handelt.

Parallel zu diesen Experimenten wurde das Nebenprodukt aus der Reaktion mit dem Methoxy-substituierten Monomer **49** isoliert und untersucht. Aufgrund der verkürzten Seitenketten (Methoxy anstelle von Ethylhexyloxy) sollte der Nachweis des Nebenproduktes erleichtert werden. Hierzu wurden folgende 2D-NMR-Experimente durchgeführt: ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, ^{13}C , ^{13}C -INADEQUATE, ^1H , ^{13}C -ADEQUATE und ^1H , ^1H -NOESY, bei dem die Korrelation über den Raum detektiert wird. Diese Experimente stützten den bereits favorisierten Strukturvorschlag **75**.

Zusätzlich wurde von PD Dr. Immel anhand des Strukturvorschlags **75** (R = Me) ein IR-Spektrum simuliert und dieses mit einem experimentellen ATR-IR Spektrum des isolierten Nebenproduktes verglichen. Dabei wurde ein nahezu identisches Schwingungsmuster des simulierten und des experimentell ermittelten IR-Spektrum erhalten (Abbildung 4.16).

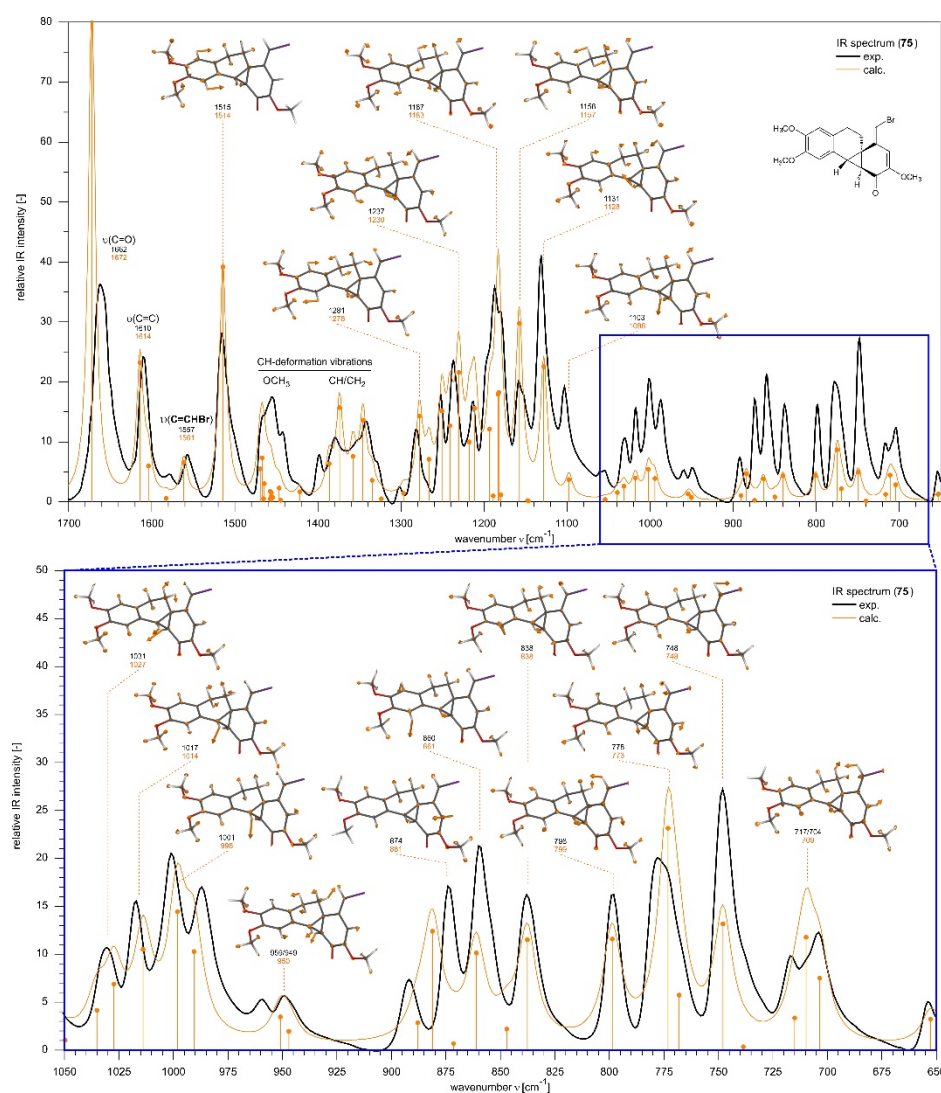


Abbildung 4.16: Vergleich des simulierten und experimentellen IR-Spektrums für das NP **75** (R=Me). Verwendete Basissätze: B3LYP/def2-TZVP.

Im Fingerprint-Bereich des IR-Spektrums ($\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$) werden die Deformations- und Valenzschwingungen sowie die Gerüstschwingungen des Moleküls als Ganzes charakterisiert. Die eindeutige Übereinstimmung beweist, dass es sich um das Nebenprodukt **75** handelt. Weiterhin ist die $\text{BrCH}=\text{CHR}$ -Schwingung bei $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ charakteristisch, die den Strukturvorschlag **75** zusätzlich verifiziert.

Nach intensiven Kristallisationsversuchen gelang es zudem, von dem betrachteten Nebenprodukt Kristalle zu erzeugen, sodass ein Zugang zur Röntgendiffraktometrie (XRD, engl: *X-ray diffraction*) ermöglicht wurde. Das Ergebnis dieser Analyse lieferte die bereits mithilfe der NMR-Untersuchungen sowie experimentellen und berechneten IR-Spektren nachgewiesene Struktur vom Nebenprodukt **75** ($\text{R} = \text{Me}$). Dieses kristallisiert in der orthorhombischen Kristallstruktur $Pca2_1$, die in Abbildung 4.17 gezeigt ist.

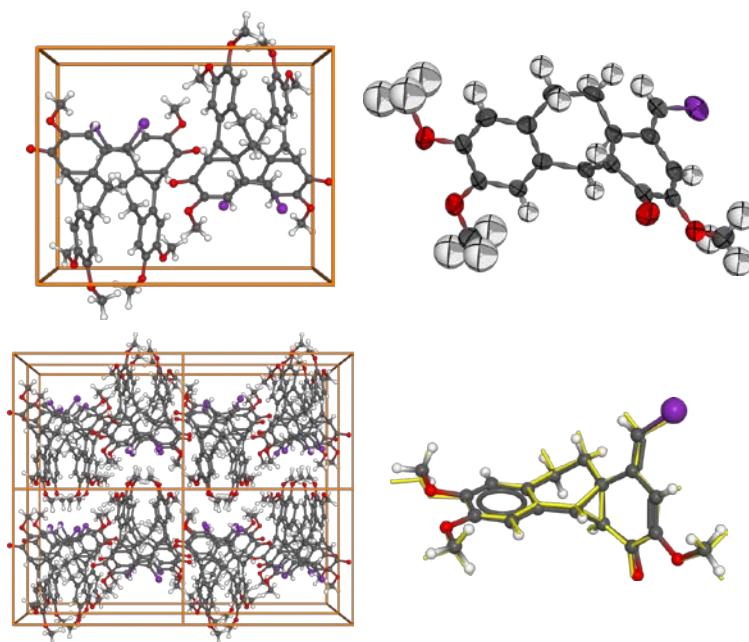


Abbildung 4.17: Kristallstruktur des racemischen Nebenproduktes **75** ($\text{R} = \text{Me}$). Oben links: Blick entlang der c -Achse auf die Elementarzelle (orthorhombische Raumgruppe $Pca2_1$) mit $Z=4$ Molekülen pro Zelle; unten links: Kristallpackung mit $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen; oben rechts: Molekulare Geometrie von **75** mit anisotropen thermischen Ellipsoiden; unten rechts: X-Ray Struktur von **75** mit kalkulierter Struktur in Gelb (B3LYP/def2-TZVP).

Damit konnte nicht nur der Strukturvorschlag **75** verifiziert werden. Es zeigte weiterhin beim Vergleich der experimentell ermittelten Struktur und der berechneten Struktur, dass der kombinierte Weg der Strukturaufklärung über NMR-Spektroskopie, DFT-Rechnungen und IR-Spektroskopie enormes Potential aufweist. Es konnte nicht nur die Konstitution der Verbindung **75** genau bestimmt werden, sondern auch deren exakte

Konformation, wie in Abbildung 4.17 unten rechts beim Vergleich, der durch unterschiedliche Methoden ermittelten Strukturen gezeigt ist.

Bezüglich der Stabilität dieses Nebenproduktes **75** wurde die Beobachtung gemacht, dass sich das hellgelbe Öl in seiner reinen Form wie auch in Lösung innerhalb weniger Tage verfärbt, bis nur noch eine braun-schwarze Masse bzw. Lösung verbleibt. Eine Zersetzung des Nebenproduktes **75** liegt nah. Um dies analytisch zu überprüfen, wurden von dem Nebenprodukt **75** (mit R = Me) in zeitlichen Abständen ^1H -NMR Spektren aufgenommen, die in Abbildung 4.18 gezeigt sind.

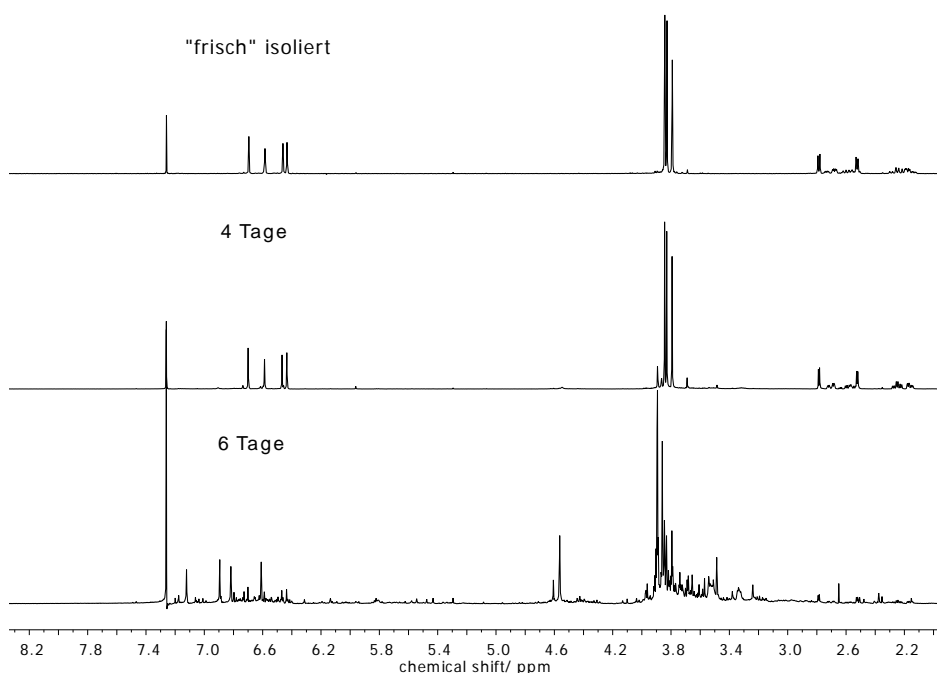


Abbildung 4.18: Ausschnitte aus den ^1H -NMR Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl_3) des dimeren Nebenproduktes **75** (R=Me) (frisch isoliert, nach 4 und nach 6 Tagen) zur Darstellung der Zersetzung nach 6 Tagen.

Wie ersichtlich, sind nach 4 Tagen zunächst kaum Veränderungen in dem relativ übersichtlichen Spektrum des Nebenproduktes zu erkennen, während das ^1H -NMR Spektrum nach spätestens 6 Tagen Lagerung (im NMR-Röhrchen bei RT und unter Lichtausschluss) sehr viele undefinierte Protonen-Signale aufweist. Damit wurde gezeigt, dass das Nebenprodukt nur eine begrenzte Zeit stabil ist und sich anschließend relativ schnell zersetzt, was die Charakterisierung dieser Substanz zusätzlich erschwerte.

An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass mithilfe der verwendeten Analysemethoden (NMR, MS, IR und schließlich auch XRD) erstmals die Aufklärung

der zwei wesentlichen Nebenprodukte, die bei der Synthese der Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs parallel gebildet werden, gelang. Das cyclische, dimere Nebenprodukt (am Beispiel von **75**) resultiert, ausgehend von den mechanistischen Überlegungen, aus der Spiroverbindung (wie am Beispiel von **76** gezeigt), welche jedoch bislang noch nicht nachgewiesen werden konnte. Bei dem zweiten, weniger häufigen Nebenprodukt (am Beispiel von **66**) handelt es sich um das S_N-Produkt, welches durch Reaktion der verwendeten Base (KO^tBu) mit dem entsprechenden Monomer entsteht. Zusätzlich zu den hier besprochenen Nebenprodukten wurden in manchen Fällen weitere Nebenprodukte beobachtet, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

4.3.1.3 Charakterisierung weiterer Nebenprodukte

Bei den Versuchen zur Optimierung der *o*-PPV-Synthese nach GILCH wurden Versuche mit einem Basenunterschuss (ein und zwei KO^tBu-Äquivalente, Kapitel 4.1.4) durchgeführt. Bei der Untersuchung des niedermolekularen Rückstandes konnte neben sehr geringen Mengen des S_N-Nebenproduktes **66** auch das Bis(methoxymethyl)benzol-Derivat **77** nachgewiesen werden. In Abbildung 4.19 ist das ¹H-NMR-Spektrum des niedermolekularen Rückstandes mit farbig markierten Protonen-Signalen des Nebenproduktes **77** gezeigt, der bei dem Versuch mit 2 Äq. KO^tBu entsteht.

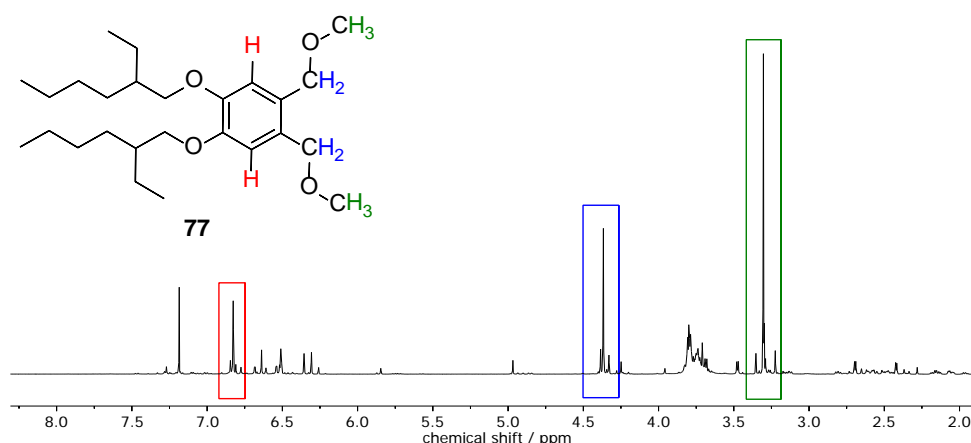


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl₃) des niedermolekularen Rückstandes, welcher nach dem Polymerisationsversuch mit 2 Äq. KO^tBu erhalten wurde. Die zur Strukturaufklärung relevanten Protonen-Signale des Bis(methoxymethyl)benzol-Nebenproduktes **77** sind farbig markiert.

Wie im ^1H -NMR-Spektrum anhand der Signalintensitäten deutlich zu erkennen ist, wird hauptsächlich das S_{N} -Nebenprodukt **77** bei den Versuchen mit einem KO^tBu -Unterschuss gebildet. Die Verbindung **77** entsteht durch eine S_{N} -Reaktion vom nicht-umgesetzten Monomer **43** mit dem Fällungsmittel Methanol. Bei den Versuchen mit einem KO^tBu -Überschuss (≥ 4 Äq.) wird dieses Nebenprodukt nicht beobachtet, da das Monomer während der Reaktion vollständig zu *o*-PPV und anderen Nebenprodukten umgesetzt wird.

Weiterhin fiel bei der genaueren Betrachtung der NMR-Spektren des niedermolekularen Rückstandes von den Polymerisationsversuchen mit unterschiedlichen Alkyloxy-Seitenketten auf, dass manche Signale (z.B. Signale bei 5.7 ppm und 6.0 ppm (Abbildung 4.11)) stark in ihrer Intensität variieren, je nachdem, ob der Rückstand direkt oder erst nach einiger Zeit untersucht wird. Dabei konnte beobachtet werden, dass diese Protonen-Signale in den ^1H -NMR-Spektren des frisch aufgereinigten und direkt untersuchten Rückstandes am intensivsten waren.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Rückstand aus dem Versuch mit Methoxy-substituiertem Monomer **49** säulenchromatographisch aufgereinigt und NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei konnten überwiegend Fraktionen mit den zuvor charakterisierten Nebenprodukten (**66** und **75**) isoliert werden und zusätzlich eine Fraktion, die die betrachteten Protonen-Signale bei 5.7 ppm und 6.0 ppm aufwies. Diese Fraktion wurde mithilfe der Massenspektrometrie und 2D-NMR-Spektroskopie untersucht und es konnte festgehalten werden, dass es sich um ein weiteres dimeres, cyclisches Nebenprodukt mit einem Bromatom handeln muss, bei dem jedoch – im Gegensatz zum Dimer **75** – alle aromatischen Methoxy-Substituenten und kein quartäres Carbonyl-Kohlenstoffatom vorhanden sind. Dieses dimere Nebenprodukt wies zudem Signale auf, die einer *tert*-Butoxygruppe zugeordnet werden konnten.

Weiterhin wurden von diesem Nebenprodukt in zeitlichen Abständen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.20). Anhand dieser Spektren konnte gezeigt werden, dass sich das dimere Nebenprodukt (rot markiert) über unbekannte Zwischenstufe(n) zu dem bereits charakterisierten Nebenprodukt **75** (blau markiert) umwandelt, welches sich – wie in Kapitel 4.3.1.2 bereits dargestellt - anschließend relativ schnell zersetzt.

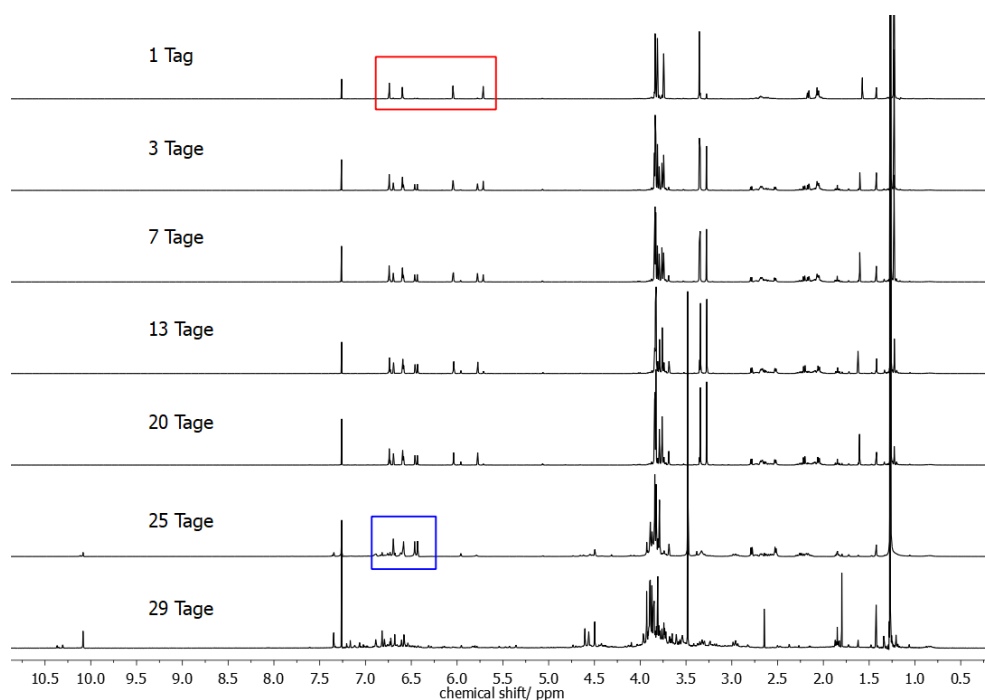
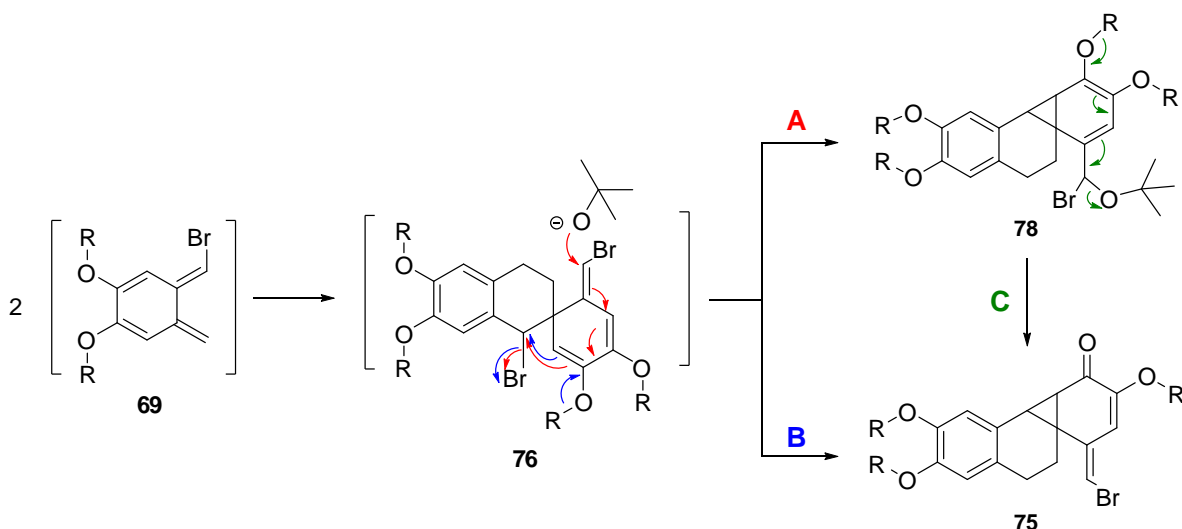


Abbildung 4.20: ^1H -NMR Spektren-Reihe (300 MHz, 300 K, CDCl_3) der zeitlichen Umwandlung des Nebenproduktes (1 Tag) (rot) zum Dimer **75** (blau) nach 25 Tagen und anschließende Zersetzung.

In den ^1H -NMR-Spektren ist anhand der Protonen-Signale im aromatischen Bereich zu erkennen, dass diese relativ schnell (bereits nach 3 Tagen) an Intensität abnehmen, dafür jedoch andere - zuvor nicht vorhandene - Signale detektiert werden. Diese neu entstandenen Signale sind jedoch ihrerseits nach 25 Tagen nicht mehr zu erkennen. Stattdessen sind die Signale der bereits charakterisierten Verbindung **75** dominant, die sich anschließend zersetzt (29 Tage).

Die Kristallisationsversuche des Nebenproduktes zur Untersuchung mittels XRD-Analyse führten nicht zum Erfolg. Es konnten zwar Kristalle isoliert werden, diese wurden jedoch anhand der XRD-Analyse der cyclischen Verbindung **75** zugeordnet. Das Ergebnis dieser Analyse steht aber in Zusammenhang mit dem Ergebnis aus der kinetischen ^1H -NMR-Untersuchung (Abbildung 4.20). Das unbekannte Nebenprodukt muss während der Kristallisationsversuche zum Nebenprodukt **75** reagiert haben, welches anschließend auskristallisierte.

Nichtsdestotrotz ergaben diese Erkenntnisse, unter Einbeziehung der Auswertung aus den 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Massenspektrometrie, den in Schema 4.8 gezeigten Strukturvorschlag **78** sowie entsprechende mechanistische Überlegungen zur Bildung des Nebenproduktes **78**.



Schema 4.8: Mechanistische Überlegungen zur Bildung der Nebenprodukte **78** und **75**.

Hierbei wird von der Spiroverbindung **76**, die durch Reaktion zweier *o*-Chinodimethane **69** gebildet wird, ausgegangen. Anschließend sind prinzipiell zwei Reaktionsmöglichkeiten gegeben. Zum einen über den bereits zur Bildung des dimeren Nebenproduktes **75** beschriebenen Pfad (Weg B, blaue Elektronenschiebepfeile). Zum anderen kann – unter Berücksichtigung, dass in der Reaktionslösung ein KO^tBu-Überschuss vorhanden ist – das *tert*-Butanolat an der Brommethylen-Position nukleophil angreifen und den Ringschluss zum Cyclopropan unter Abspaltung eines Bromid-Ions auslösen (Weg A, rote Elektronenschiebepfeile). Über diesen Weg wird das Nebenprodukt **78** erhalten, das anschließend unter Abspaltung der *tert*-Butoxy-Gruppe weiter zum Nebenprodukt **75** reagiert (Weg C, grüne Elektronenschiebepfeile).

Damit konnten alle während der *o*-PPV Synthese nach GILCH mit Alkyloxy-substituierten Monomeren in signifikanter Menge gebildeten Nebenprodukte isoliert und die Strukturen aufgeklärt werden. Zur Bildung dieser Nebenprodukte konnte ein plausibler Mechanismus aufgestellt werden und es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen nicht aus der Spiroverbindung **70** gebildet werden, sondern ausgehend von dessen Konstitutionsisomer **76**. Um weitere Informationen zum Mechanismus der *o*-PPV-Synthese zu erlangen, wurden *in-situ*-Tieftemperatur-Experimente durchgeführt, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

4.3.2 *In-situ*-NMR-Experimente mit dem Ethylhexyloxy-substituiertem Monomer 43

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der *in-situ*-NMR-Experimente vorgestellt. Hierbei sollte zunächst bei tiefen Temperaturen untersucht werden, ob das *o*-Chinodimethan **69** – analog den Ergebnissen der Untersuchung der *p*-PPV Polymerisation nach GILCH – nachgewiesen werden kann. Durch sukzessive Erhöhung der Temperatur und simultane Spektrenaufnahme sollte weiterhin die Möglichkeit zur Detektion weiterer möglicher Intermediate, z.B. der Spiroverbindung **76**, dem Precursor-Polymer, etc. ermöglicht werden. Für diese Untersuchungen wurde zunächst das Monomer 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-bis(brommethyl)benzol **43** eingesetzt, da dieses ein sehr gut lösliches *o*-PPV *poly***43** liefert und das *ortho*-Pendant zu dem Monomer darstellt, mit dem bereits in der Literatur Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus von *p*-PPVs gemacht wurden.

Zur Polymerisationsuntersuchung wurde zunächst das Monomer **43** in einem NMR-Röhrchen mit einem Septenverschluss bei RT unter Stickstoffatmosphäre in deuteriertem THF gelöst ($c_M = 0.32$ mol/L) und anschließend auf -90°C gekühlt. Die gekühlte Monomer-Lösung wurde in ein auf -90°C vorgekühltes 600 MHz Spektrometer überführt. Von der Monomer-Lösung wurden ^1H -, ^{13}C - und HSQC-NMR Spektren aufgenommen, um mögliche Verunreinigungen zu erkennen und um die chemische Verschiebungen der Monomer-Signale bei dieser Temperatur zuzuordnen. Da keinerlei Signale von Verunreinigungen detektiert wurden, konnten mit der untersuchten Monomer-Lösung weitere Experimente durchgeführt werden.

Zum Starten der Reaktion wurde die Probe aus dem Spektrometer entnommen, in einen Kältebad auf -90°C gehalten und zu der gekühlten Monomer-Lösung entlang der Glaswand langsam eine KO^tBu -Lösung ($c_B = 0.77$ mol/L in THF-d_8) zugegeben um ein schnelles Abkühlen der Basenlösung zu gewährleisten und um mögliche Reaktionen mit dem Monomer **43** oberhalb von -80°C zu unterbinden. Hierbei bildeten sich im NMR-Röhrchen zunächst 2 Phasen. Zum Homogenisieren wurde die Reaktionslösung jeweils für einige Sekunden aus dem Kältebad entnommen und im Vortexmischer gemischt. Dabei konnte bereits bei der tiefen Temperatur von ca. -90°C eine farbliche Veränderung der Lösung von farblos nach hellgelb beobachtet werden. Anschließend wurde die Reaktionslösung zügig in das auf -90°C gekühlte 600 MHz Spektrometer

überführt. Nachdem sich die Temperatur am Probenkopf stabilisiert hat (nach ca. 5 Min) wurden bei -90°C in zeitlichen Abständen (12, 20 und 30 Minuten nach Basenzugabe) ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.21 ist das erste Spektrum, ca. 5 Min nach Basenzugabe, und nach 30 Min gezeigt.

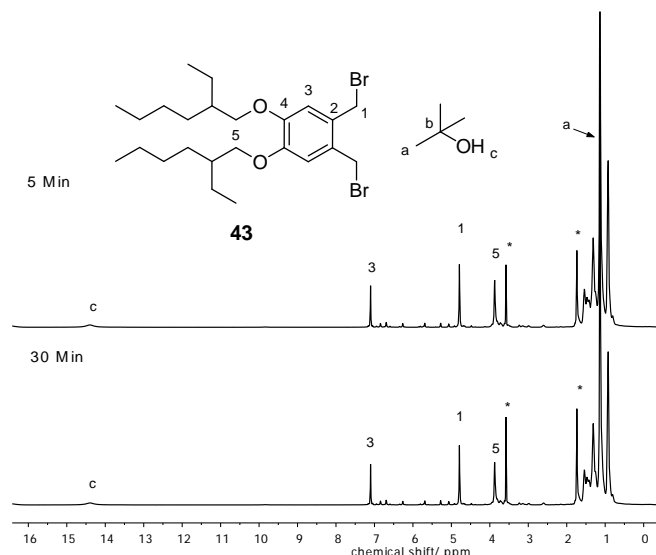


Abbildung 4.21: ^1H -NMR Spektren (600 MHz, 183 K, $\text{THF-d}_8(^*)$) der Reaktionslösung, ca. 5 Min (oben) und 30 Min (unten) nach Basenzugabe.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren fällt auf, dass die Monomer-Signale am intensivsten sind und dass nach 30 Min bei -90°C keine signifikanten Veränderungen zu erkennen sind. Dies wird auch beim Vergleich der Integrale von Monomer-Signalen zu unterschiedlichen Zeiten (im Verhältnis zum THF-Signal bei 3.58 ppm) bestätigt. Somit lässt sich bei dieser Temperatur sowie in einem weiteren Versuch auch bei -80°C, entgegen der Verhältnisse beim *para*-Monomer **18** (Kapitel 2.3.1) das Monomer **43** nicht in das *o*-Chinodimethan **69** überführen.

In beiden Spektren sind jedoch auch schwache Signale in den chemischen Verschiebungsbereichen von 5 - 7 ppm und 2.5 - 3.5 ppm zu erkennen, die in ihren Intensitäten aber auch nach 30 Min annähernd konstant bleiben. Somit findet bei -90°C keine weitere Umsetzung des Monomeren **43** zu dieser Verbindung statt. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass sich die Reaktionslösung während der KO^tBu -Zugabe doch etwas erwärmt hat. Da sich die Reaktionslösung nach Basenzugabe verfärbt hat, wird davon ausgegangen, dass dies auf die Bildung dieser

Verbindung zurück zu führen ist. Ein Teil des Monomeren **43** könnte abreagiert haben und die Verhältnisse in Lösung beim Abkühlen auf -90°C „eingefroren“ sein.

Um nun zu überprüfen, ob es sich bei diesen detektierten Signalen um das *o*-Chinodimethan **69** handelt, wurde von der Reaktionslösung bei -90°C ein HSQC-NMR Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.22 ist das Spektrum gezeigt. Dabei erscheinen die CH/CH₃-Kopplungen (in rot) und CH₂-Kopplungen (in blau) in unterschiedlichen Phasen.

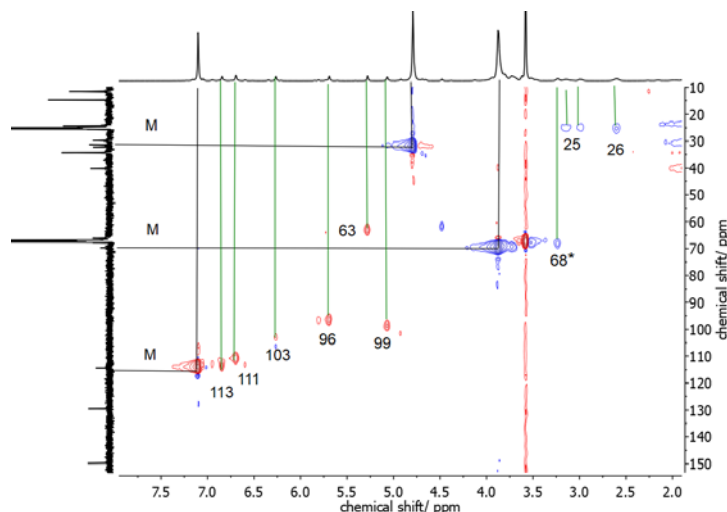
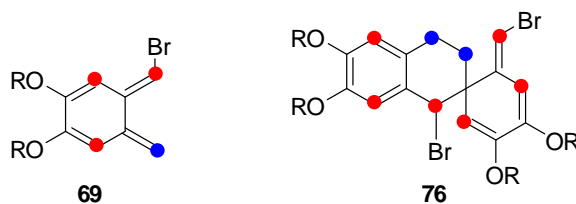


Abbildung 4.22: Ausschnitt aus dem HSQC-NMR Spektrum (600 MHz, 183 K, THF-d₈) der Reaktionslösung bei -90°C . In schwarz sind die Kopplungen der Monomer-Signale (M) und in Grün die Kopplungen der unbekannten Verbindung (mit ¹³C-Verschiebung der Peaks) dargestellt. (*=Signale der Alkyloxy-Seitenkette)

Zu erkennen ist, dass im chemischen Verschiebungsbereich zwischen 5 – 7 ppm insgesamt 6 Peaks vorhanden sind, die durch eine CH/CH₃-Kopplung erzeugt werden. Für das *o*-Chinodimethan **69** sind in diesem Bereich deutlich weniger Peaks zu erwarten. Im Bereich von 2.5 – 3.5 ppm sind zudem Signale von CH₂-Gruppen zu erkennen, die aufgrund des Kopplungsmusters und des Verschiebungsbereichs den diastereotopen Protonen-Signalen der dimeren, cyclischen Nebenprodukte **75** und **78** ähneln. Da in diesem Bereich CH-Kopplungen, die auf das Cyclopropan hindeuten würden, detektiert wurden, lag die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Verbindung um die Spiroverbindung **76** handelt. In Abbildung 4.23 sind die Strukturen des *o*-Chinodimethans **69** und der Spiroverbindung **76** dargestellt. Die farbliche Kennzeichnung entspricht der im HSQC-Spektrum zu erwartenden Farbe (Seitenkette (OR = Ethylhexyloxy) ausgenommen).



R = EtHex

Abbildung 4.23: Strukturen des *o*-Chinodimethans **69** und der Spiroverbindung **76** mit farblich gekennzeichneten Positionen, die für die zu erwartende Phase im HSQC-NMR Spektrum codieren (rot = CH-Kopplung; blau = CH₂-Kopplung).

Da nach 30 Min bei -90°C in den Spektren keine signifikanten Änderungen detektiert wurden, wurde nach dieser Dauer die temperaturabhängige ¹H-NMR-Serie gestartet. Hierzu wurde die Lösung in 5 K-Schritten erwärmt und vor jeder Spektrenaufnahme zur Equilibrierung 5 Min gewartet. Zur besseren Übersicht werden im Folgenden nur Spektren bei den Temperaturen gezeigt, bei denen eine Veränderung detektiert wurde. Abbildung 4.24 zeigt nun eine Übersicht der ¹H-NMR Spektrenserie.

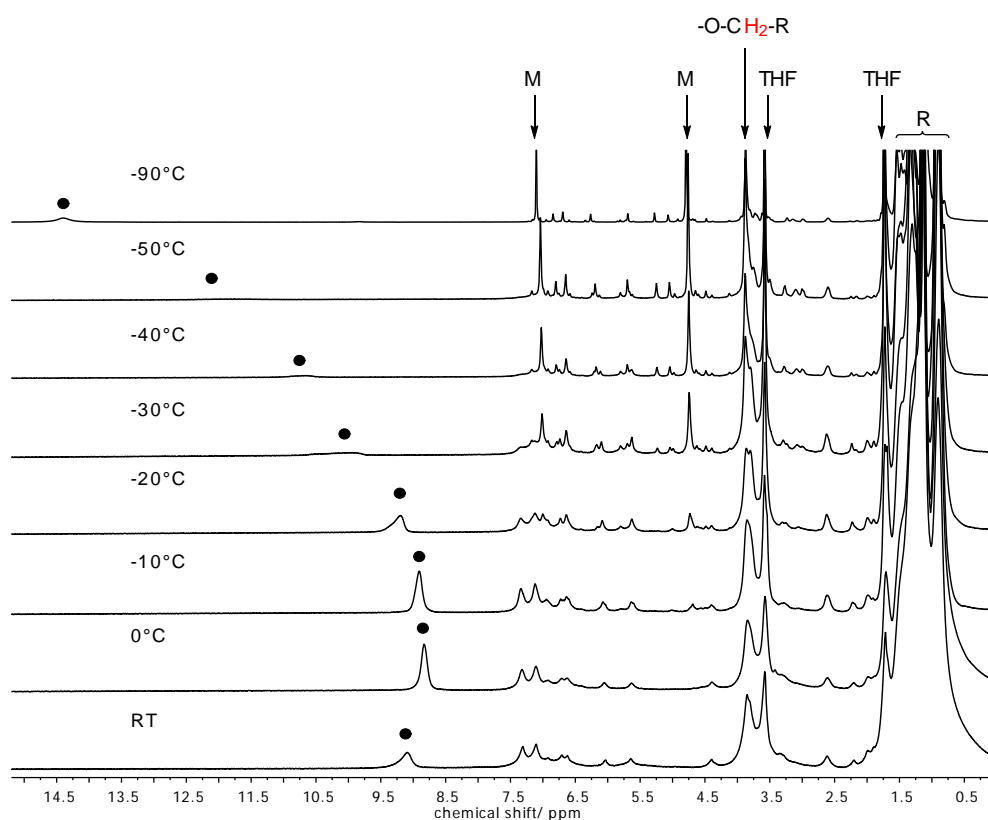


Abbildung 4.24: ¹H-NMR Spektrenserie von der GILCH-Polymerisation des Monomers **43**, deren Verlauf im Spektrometer bei unterschiedlichen Temperaturen *in situ* verfolgt wurde.

Beim Betrachten der Spektren fällt prinzipiell auf, dass alle Signale mit steigender Temperatur, vor allem ab ca. -30°C , zunehmend breiter werden und sich stark überlagern, was lediglich eine qualitative Auswertung zulässt. Im Hinblick auf die Polymerisation kann festgehalten werden, dass bis -50°C keine Polymersignale, weder vom *o*-PPV **poly-43** noch vom Prepolymer, zu erkennen sind. Erst ab ca. -40°C startet die Polymerisation, was durch die typischen Signale bei 7.1 ppm und 7.3 ppm (aromatische und vinylische Protonen im *o*-PPV **poly-43**) belegt ist. Mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur wird die Intensität dieser Signale, insbesondere der vinylischen Protonen, stärker. Parallel dazu nimmt die Intensität der Monomer-Signale sukzessive ab, bis ab ca. -10°C keine Monomer-Signale mehr detektiert werden.

Im Hinblick auf die Bildung der Nebenprodukte werden bis ca. -50°C die Integrale der angenommenen Spiroverbindung **76** größer und nehmen anschließend mit weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Stattdessen entstehen neue Signale, die auf die Nebenprodukte **75** und **78** hindeuten. Diese Beobachtung stützt die bereits bei der mechanistischen Überlegung aufgestellte Vermutung, dass es sich bei der Spiroverbindung **76** um eine reaktive Vorstufe zu den Verbindungen **75** und **78** handelt. Weiterhin ist in den Spektren das Protonensignal der OH-Gruppe des *tert*-Butanols (gekennzeichnet mit einem schwarzen Kreis) deutlich zu sehen, dass konzentrations- und temperaturabhängig zu höheren Feldern wandert.

Da zu keinem Zeitpunkt der Messung Signale detektiert wurden, die auf das entsprechende Prepolymer hindeuten (z.B. Signale der benzyllischen Protonen bei ca. 5 – 6 ppm) wird angenommen, dass die Eliminierung zum *o*-PPV auf der Zeitskala der NMR-Messung sehr schnell erfolgt. Sobald sich das Monomer an das aktive Kettenende anlagert, scheint somit simultan die Eliminierung zum *o*-PPV zu erfolgen. Einen eindeutigen Beweis könnte die Gegenüberstellung der Integrale der aromatischen und vinylischen Protonen liefern. Diese sind jedoch aufgrund der Signalbreite und Überlagerung stark fehlerbehaftet und liefern keine verlässlichen Informationen.

Die zunehmende Signalbreite ist auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen. Aus der NMR-spektroskopischen Sicht könnte es an einem inhomogenen Magnetfeld liegen. Dieser wurde bei -90°C eingestellt und hat sich durch die Temperaturerhöhung in seiner Güte verändert. Zum anderen fiel im NMR-Röhrchen im Laufe der Messung infolge der fortschreitenden Reaktion immer mehr Salz aus. Das erzeugte Salz sowie die zunehmende Viskosität der Lösung sind neben der Kettenbeweglichkeit und

Nachbargruppeneffekten zusätzliche Faktoren, die zu der sehr ausgeprägten Signalbreite beitragen können. Nicht zu vergessen ist, dass durch den Bodensatz und durch den Konzentrationsgradienten in der überstehenden Lösung im NMR-Röhrchen das Verhältnis der Integrale zwischen Polymer und niedermolekularen Verbindungen wenig aussagekräftig ist und das tatsächliche Verhältnis mit Sicherheit nicht widerspiegelt.

Zur Identifizierung der entstandenen Verbindungen wurde am Ende der Messung bei Raumtemperatur ein HSQC-NMR Spektrum von der Reaktionslösung aufgenommen. Zur Verbesserung der Signalqualität wurde anschließend die überstehende Lösung filtriert und vom Filtrat ein weiteres HSQC-Spektrum sowie zusätzlich ein TOCSY- (engl.: *total correlated spectroscopy*) und ein ^1H -DOSY- (engl.: *diffusion ordered spectroscopy*) NMR Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.25 sind die HSQC-NMR-Spektren samt ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der niedermolekularen Verbindungen der Reaktionslösung vor (A) und nach dem Filtrationsschritt (B) gegenübergestellt.

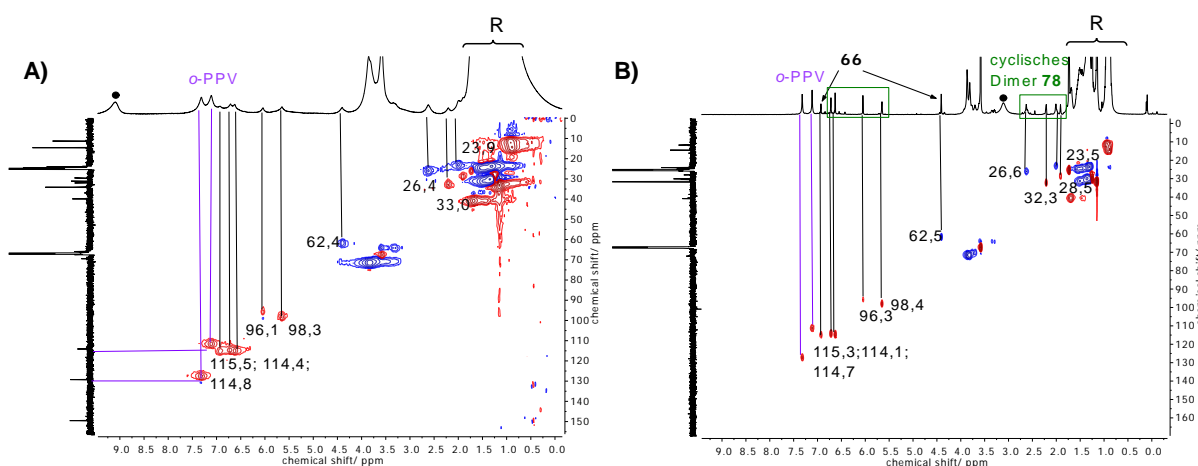


Abbildung 4.25: HSQC-NMR Spektren (600 MHz, 293 K, THF- d_8) der Reaktionslösung samt ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der niedermolekularen Verbindungen. A) Reaktionslösung direkt nach der ^1H -NMR Serie. B) Reaktionslösung nach dem Filtrieren.

Wie erwartet wurden für beide HSQC-NMR Spektren identische ^1H , ^{13}C -Korrelationen erhalten. Durch das Filtrieren der Reaktionslösung (B) wurde die Spektrenqualität deutlich erhöht, sodass die einzelnen Korrelationen gut den entsprechenden Protonen-Signalen zugeordnet werden konnten. Lediglich die ^{13}C -Signale haben aufgrund der

Verdünnung deutlich an Signalintensität verloren, sodass bei dieser Anzahl an Scans nur noch die Signale der Ethylhexyloxy-Seitenkette (R) zu erkennen sind.

Mit Hilfe der Korrelationspeaks aus dem HSQC- und TOCSY-NMR Spektren konnten alle Signale den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden. Dabei sind die Signale des *o*-PPVs **poly-43** (lila) deutlich zu erkennen und nehmen den größten Massen-Anteil in der untersuchten Reaktionslösung ein. Bei den niedermolekularen Nebenprodukten sind die Protonen-Signale des cyclischen Nebenproduktes **78** dominant. Bei genauerer Betrachtung sind auch Protonen-Signale bei 6.4 ppm und 6.5 ppm zu erkennen, die durch das cyclische Dimer **75** erzeugt werden. Wie bereits in Kapitel 4.3.1.3 beschrieben, entsteht dieses unter anderem aus einer Folgereaktion des Nebenproduktes **78**. Von der Spiroverbindung **76** wurden in der Reaktionslösung keine Signale mehr detektiert, was bereits bei der Serie der ¹H-NMR Experimente durch die sukzessive Abnahme dieser Signale mit zunehmender Temperatur zu erwarten war. Weiterhin sind auch Signale des Nebenproduktes **66**, welches auf eine S_N-Reaktion mit KO^tBu zurück zu führen ist, vorhanden.

Auch die Ergebnisse des DOSY-Experimentes stützen diese Erkenntnisse. Für das *o*-PPV **poly-43** wird, da der Diffusionskoeffizient (*D*) umgekehrt proportional zur Molmasse ist, wie erwartet der kleinste Diffusionskoeffizient ($D \approx 5.68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) erhalten, gefolgt von dem dimeren Nebenprodukt **78** ($D \approx 5.34 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und dem S_N-Nebenprodukt **66**, welches mit $D \approx 6.47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ erwartungsgemäß den höchsten Diffusionskoeffizienten aufweist.

Die *in-situ*-NMR Experimente der GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzol **43** liefern somit sehr wichtige Erkenntnisse über den Polymerisationsverlauf. So konnte zwar bei tiefer Temperatur kein *o*-Chinodimethan **69** nachgewiesen werden, doch liefert die Bildung der bei tiefer Temperatur relativ stabilen Spiroverbindung **76** den indirekten Beweis für dessen Bildung, da diese nur aus zwei *o*-Chinodimethan-Einheiten **69** entstanden sein kann. Auch das frühe Einsetzen der Polymerisation (ab -40°C) ohne Detektion von Zwischenstufen, sondern augenblicklicher Detektion der aromatischen und vinyli-schen Protonen des *o*-PPVs **poly-43** weist auf sehr reaktive und unter den Reaktionsbedingungen instabile Zwischenstufen hin. Zusätzlich zur Polymerisation finden Konkurrenzreaktionen zu einigen Nebenprodukten statt, wobei die dimeren cyclischen Nebenprodukte **75** und **78**, die aus der Spiroverbindung **76** entstehen, den größten Anteil ausmachen. Da **76**

bereits bei niedriger Temperatur und noch vor dem Einsetzen der Polymerisation detektiert wird, kann die Bildung dieser Nebenprodukte nicht inhibiert werden. Da aber mit steigender Temperatur die Zunahme der *o*-PPV-Signale schneller erfolgt als die der Nebenprodukte, kann davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender Temperatur die intermolekulare Reaktion, also die Polymerisation zum **poly-43**, gegenüber der intramolekularen Reaktion zur Spiroverbindung **76** begünstigt wird.

Um weitere Informationen über den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, z.B. ob dieser analog der *p*-PPV-Synthese nach GILCH radikalisch verläuft, wurden Versuche in Gegenwart eines Radikalfängers (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO)) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.3.3 Polymerisationsversuche in Gegenwart von TEMPO

In der Arbeit von WIESECKE *et al.* wurde der Einfluss von persistenten TEMPO-Radikalen auf die *p*-PPV-Synthese nach GILCH untersucht.^[109] Die wichtigsten Erkenntnisse waren, dass ab 1 Äq. TEMPO kein *p*-PPV **14** erhalten wird, da je zwei TEMPO-Radikale mit einem dimeren Diradikal **21** rekombinieren und diese für eine Initiierung der Polymerisation somit deaktivieren. Dieser Prozess fand zudem deutlich schneller statt als die Polymerisation oder Cyclisierung zu Paracyclophanen **22** bzw. **23**. Dies zeigte, dass die GILCH-Polymerisation nach einem freien radikalischen Mechanismus verläuft. Anknüpfend an diese Ergebnisse sollte überprüft werden, ob die *o*-PPV-Synthese nach GILCH ebenso mit persistenten Radikalen inhibiert werden kann. Hierzu wurde das Reaktionssystem aus dem Monomer **43** mit Ethylhexyloxy-Seitenketten in THF und KO^tBu (4 Äq.) als Base verwendet, das bereits für die Polymerisationsoptimierung (Kapitel 4.1) eingesetzt wurde. Dabei wurden zwei Einstellungen gewählt, zum einen mit Zusatz von 1 Äq. TEMPO und zum anderen mit einem großen Überschuss an persistenten TEMPO-Radikalen (10 Äq.).

In beiden Fällen konnte kein Polymer isoliert werden, was auf eine Deaktivierung der Radikale hindeutet. Zur Charakterisierung wurden anschließend von den niedermolekularen Rohprodukten ¹H-NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 4.26).

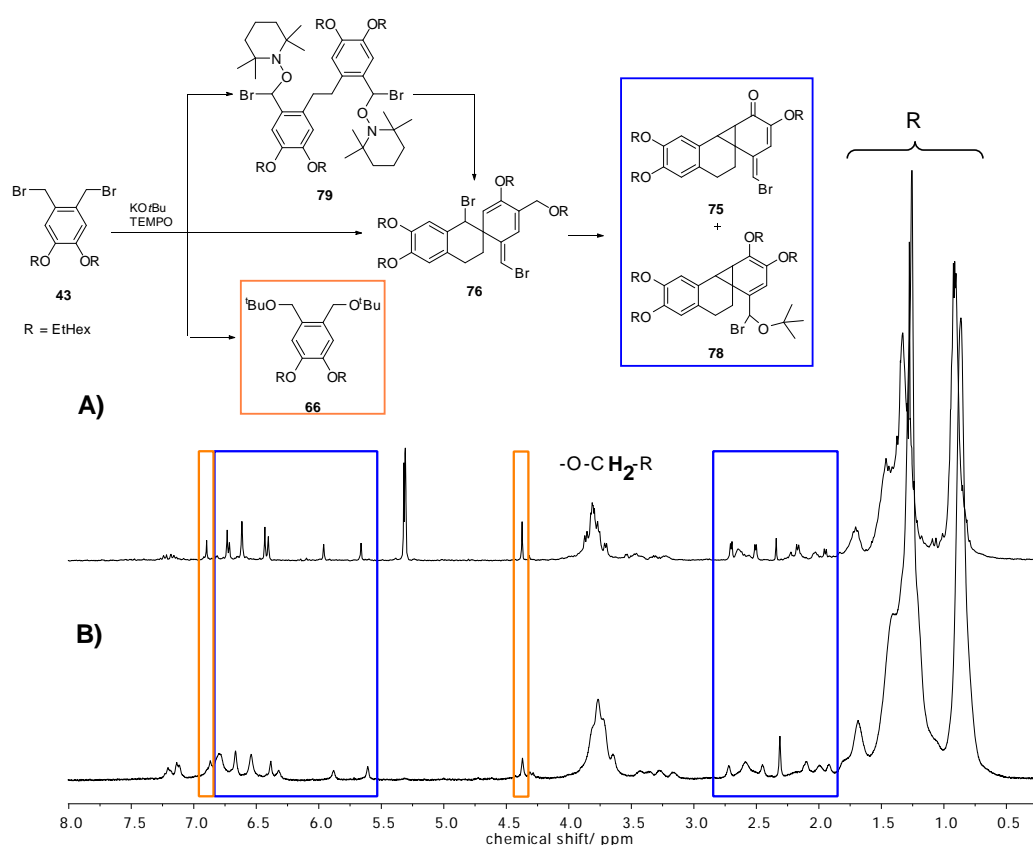


Abbildung 4.26: ¹H-NMR Spektren (300 MHz, 300 K) vom niedermolekularen Rückstand aus dem Experiment mit 1 Äq. TEMPO in CD₂Cl₂ (A) und 10 Äq. TEMPO in CDCl₃ (B) sowie mögliche Reaktionswege vom Monomer **43** mit KOtBu in Anwesenheit von TEMPO. Die gebildeten und in den ¹H-NMR-Spektren identifizierten Produkte sind farbig markiert.

Wie anhand der farbig markierten Signale in den ¹H-NMR Spektren gezeigt, wurden überwiegend die niedermolekularen Nebenprodukte **66**, **75** und **78** erhalten. Es konnten zwar Signale im Bereich von 7.1-7.3 ppm und 3.1-3.5 ppm detektiert werden, die eventuell auf das TEMPO-Abfangprodukt **79** hinweisen könnten, jedoch konnte auch nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes in keiner Fraktion das TEMPO-Abfangprodukt **79** nachgewiesen werden.

Wie bereits bei den *in-situ*-NMR-Experimenten gezeigt, sind in Anwesenheit von KOtBu prinzipiell zwei Möglichkeiten (unter Vernachlässigung der S_N-Reaktion mit *tert*-Butanolat) der Reaktion des Monomeren **43** gegeben: die Polymerisation oder die Reaktion zur Spiroverbindung **76**, aus der anschließend die cyclischen Nebenprodukte **75** und **78** entstehen. Da kein *o*-PPV **poly-43** isoliert wurde und kein TEMPO-Abfangaddukt **79** nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass in Anwesenheit von TEMPO die Reaktion zur Spiroverbindung **76** begünstigt wird. Dabei sind prinzipiell zwei Reaktionswege möglich. Zum einen die direkte Reaktion

vom Monomer **43** zur Spiroverbindung **76**. Zum anderen könnte sich in Anwesenheit von TEMPO zunächst das instabile TEMPO-Abfangaddukt **79** gebildet haben, welches wieder zerfällt und zur Verbindung **76** weiterreagiert.

Hinsichtlich des Polymerisationsmechanismus könnte der starke Einfluss von TEMPO auf den Polymerisationsverlauf eher auf einen radikalischen Weg hindeuten. Einen Nachweis könnte die *in-situ*-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) liefern, die den direkten Nachweis von Radikalen ermöglicht. Zusätzlich könnte die Möglichkeit eines anionischen Verlaufs durch weitere Experimente überprüft werden, beispielsweise durch Zusatz von 4-*tert*-Butylbenzylchlorid, 4-*tert*-Butylbenzylbromid und 4-Methoxyphenol als Initiator bzw. Inhibitor des anionischen Wachstums überprüft. Diese Experimente wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, da es keine fundierten Hinweise auf einen solchen Wachstumsmechanismus gab.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der theoretischen Beschreibung der Synthese von *o*-PPVs nach GILCH vorgestellt, die mithilfe der Berechnungen über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Kooperation mit PD Dr. Stefan Immel erfolgten.

4.3.4 DFT-Berechnungen

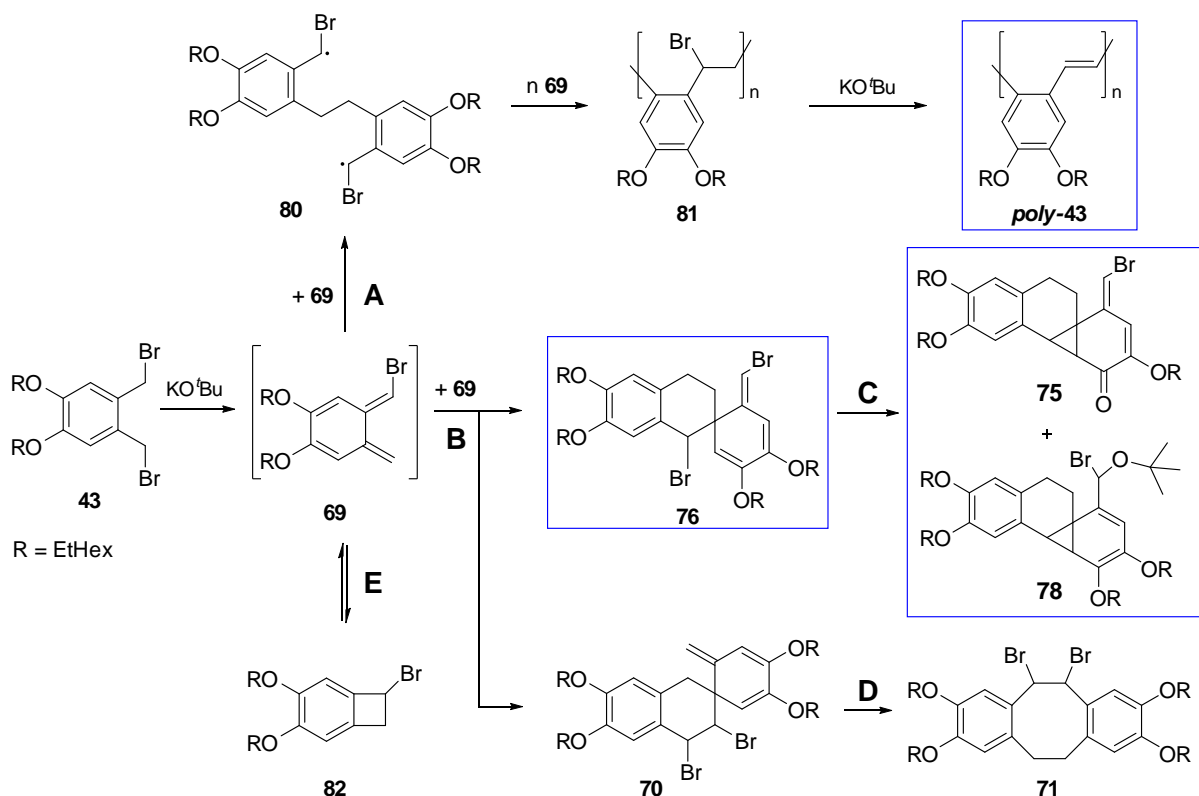
In den bisherigen experimentellen Studien konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung des Monomers **43** mit KO^tBu prinzipiell (unter Vernachlässigung der S_N-Nebenprodukte mit KO^tBu) zwei Reaktionswege möglich sind: die Polymerisation zum *o*-PPV **poly-43** oder die Dimerisierung zur Spiroverbindung **76** (siehe Schema 4.9). Dabei kann anhand der bisherigen Ergebnisse zur *o*-PPV-Synthese nach GILCH von einem analogen Mechanismus wie bereits für die *p*-PPVs beschrieben ausgegangen werden. Das heißt, dass zunächst die Bildung von *o*-Chinodimethan **69**, dann die Dimerisierung zum dimeren Diradikal **80** und anschließend die Polymerisation zum Precursor-Polymer **81** und die Eliminierung zum konjugierten *o*-PPV **poly-43** erfolgt.

Der fehlende direkte experimentelle Nachweis des *o*-Chinodimethans **69** und des Precursor-Polymers **81** ist höchstwahrscheinlich auf deren deutlich höhere Reaktivität im Vergleich zu den *para*-Pendants und damit auf die schnelle Folgereaktion zurück zu führen. In der Literatur^[127-128, 145] wird bei der Dimerisierung zweier *o*-Chinodimethan-

Einheiten von einer DIELS-ALDER-Reaktion ausgegangen, wobei das DA-Produkt **70** anschließend in einer [1,3]C sigmatropen Umlagerung zum Dibenzocyclooctadien **71** umgesetzt wird. Dieses konnte jedoch in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wird ein Konstitutionsisomer des DA-Produktes, die Spiroverbindung **76**, gebildet, aus der anschließend die cyclischen Folgeprodukte **75** und **78** entstehen.

Weiterhin wird in der Literatur^[127-128, 145] das *o*-Chinodimethan **30** über eine thermisch induzierte Ring-öffnende Isomerisierung aus dem Benzocyclobutan **29** gebildet. Bezogen auf das Monomer **43** wäre theoretisch die Reaktion des *o*-Chinodimethans **69** zum Benzocyclobutan **82** möglich, obwohl dieses experimentell nicht nachgewiesen werden konnte.

Wie anhand dieser Aufzählung gezeigt, sind ausgehend vom Monomer **43** in Anwesenheit von KO^tBu mehrere Reaktionspfade möglich. Alle genannten Möglichkeiten sind nun in Schema 4.9 dargestellt. Die in dieser Arbeit experimentell nachgewiesenen Produkte sind dabei in Blau markiert.



Schema 4.9: Mögliche Reaktionspfade ausgehend vom Monomer **43** unter Einwirkung von KO^tBu: A) GILCH-Polymerisation zum *o*-PPV **poly-43**; B+C) experimentell nachgewiesene Nebenprodukte **75** und **78**, die aus dem DA-Produkt **76** erhalten werden (in blau); B+D) anhand der Literatur mögliches DA-Produkt **70**, welches zu **71** weiter abreagiert; E) Rückreaktion zum Benzocyclobutan **82** aus dem in der Literatur durch thermische Energiezufuhr das *o*-Chinodimethan erzeugt wird.

Vor diesem Hintergrund würde die Betrachtung der Aktivierungsparameter – Enthalpie ΔH und freie Enthalpie ΔG – der einzelnen Reaktionsschritte, die mithilfe der DFT-Rechnungen zugänglich sind, wichtige Erkenntnisse liefern. Es könnte unter anderem die Frage geklärt werden, warum die Verbindungen analog der in der Literatur genannten Zwischenstufen und Nebenprodukte nicht experimentell nachgewiesen werden konnten. Weiter könnten im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse bei der GILCH-Polymerisation zu *o*-PPVs wichtige Informationen erhalten werden, die die inter- bzw. intramolekularen Konkurrenzreaktionen der *o*-Chinodimethan-Einheiten klären, die entweder zur Polymerisation oder zum DA-Produkt führen. Damit ist mit der Methode der Dichtefunktionaltheorie ein wichtiges Werkzeug gegeben, die möglichen Reaktionspfade zu untersuchen, diese mit experimentellen Befunden zu vergleichen und experimentelle Befunde zu verifizieren oder zu ergänzen.

Zur Erhöhung der rechnerischen Effizienz wurden bei den DFT-Rechnungen alle Ethylhexyloxy-Seitengruppen durch Methoxy substituiert, was nur minimale Auswirkungen auf die berechneten Energien hat und somit eine zulässige Vereinfachung darstellt. Der Lösungsmiteleinfluss von THF wurde durch die Verwendung eines polarisierbaren Kontinuummodells (PCM, engl.: *polarizable continuum model*) berücksichtigt.

Die DFT-Berechnungen wurden zuerst für die Grundzustandsgeometrien des *o*-Chinodimethans **69** durchgeführt. Hierbei sind *E*- und *Z*-Konfigurationen der exocyclischen CHBr-Gruppe möglich (**69E** bzw. **69Z**, Abbildung 4.27).

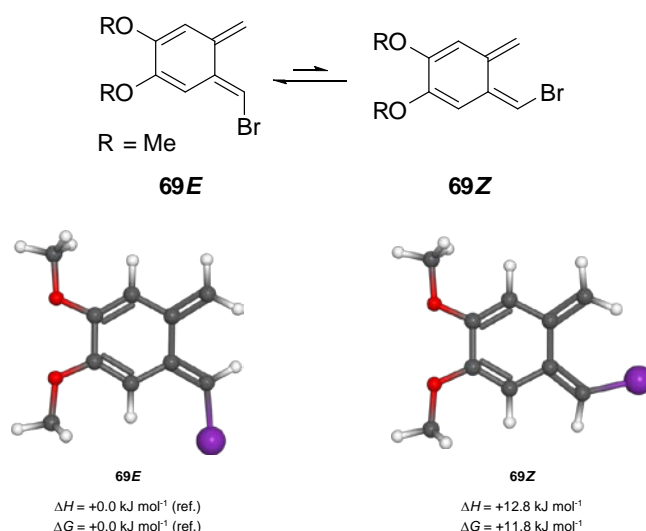


Abbildung 4.27: Grundzustandsgeometrien des *o*-Chinodimethans mit *E*- und *Z*-Konfiguration der CHBr-Gruppe (**69E** und **69Z**) sowie berechnete relative Energien (ΔH und ΔG).

Für die *Z*-Konfiguration des *o*-Chinodimethans **69Z** wurden relativ zu der *E*-Konfiguration **69E** höhere Energiewerte ($\Delta H = 12.8 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G = 11.8 \text{ kJ/mol}$) erhalten, was aus dem sterischen Konflikt zwischen dem Brom-Atom und der CH_2 -Gruppe resultiert. Dies zeigt, dass die Bildung von **69E** gegenüber **69Z** energetisch begünstigt wird. Die folgenden Energiewerte werden somit, falls nicht anders angegeben, relativ zu **69E** angegeben.

Im nächsten Schritt wurde die Cyclisierungsreaktion von **69** zum Benzocyclobutan **82** betrachtet. Hierzu wurden die Energien der Übergangszustände (TS, engl.: *transition state*) von **69E**→**82** und **69Z**→**82** sowie die Grundzustandsenergie des Produktes **82** betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 gezeigt.

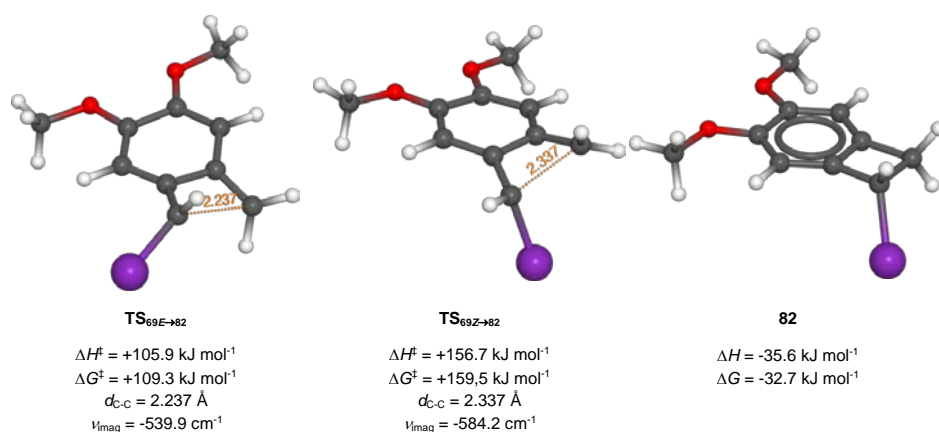


Abbildung 4.28: Bildung von Benzocyclobutan **82**: Übergangszustände TS_{69E}→**82** (links), TS_{69Z}→**82** (mitte) und Benzocyclobutangeometrie **82** (rechts).

Es zeigt sich, dass zur Überwindung beider Übergangszustände hohe Aktivierungsenergien notwendig sind, wobei für den Übergangszustand ausgehend vom *Z*-Isomer TS_{69Z}→**82** ca. 50% mehr Energie benötigt wird. Somit ist die intramolekulare Cyclisierung zum Benzocyclobutan **82** energetisch gehemmt, obwohl das Endprodukt gegenüber dem *o*-Chinodimethan **69E** energetisch niedriger liegt. Dies stützt auch die experimentellen Befunde, da die Bildung von Benzocyclobutan **82** zu keinem Zeitpunkt der Reaktion beobachtet wurde.

Als nächstes wurde die Reaktion zweier *o*-Chinodimethane **69E** betrachtet. Die energetisch ungünstige **69Z**-Konfiguration wurde bei der Diskussion der Reaktionsschritte vernachlässigt. Wie bereits erwähnt sind hier prinzipiell zwei Reaktionswege möglich. Zum einen ein radikalischer Weg, der zum dimeren Diradikal

80 führt und zum anderen die DIELS-ALDER-Reaktion. Bei der DA-Reaktion sind *endo*- und *exo*-Reaktionsverläufe möglich, welche je nach Position der miteinander reagierenden Gruppen (BrCH: *head* und CH₂: *tail*) jeweils vier Übergangszustände besitzen: *tail-to-tail* (TT), *tail-to-head* (TH), *head-to-tail* (HT) und *head-to-head* (HH). In Abbildung 4.29 sind am Beispiel der Übergangszustände TS(*endo*, TT) und TS(*exo*, TT) die Ergebnisse dieser Berechnungen gezeigt.

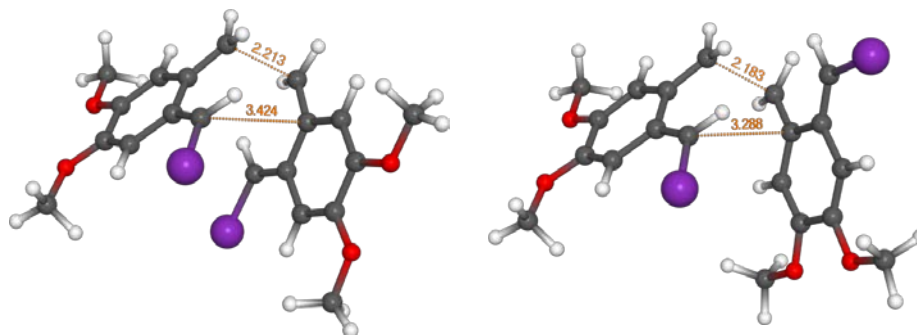


Abbildung 4.29: Zwei Übergangszustände bei der Dimerisierung von *o*-Chinodimethan **69**: TS(*endo*, *tail-to-tail*) (links) und TS(*exo*, *tail-to-tail*) (rechts).

Es zeigte sich bei allen zur DA-Reaktion berechneten Übergangszuständen, dass unterschiedliche C-C-Abstände für die neu zu knüpfenden Bindungen erhalten werden, sodass eine simultane Bindungsknüpfung ausgeschlossen werden kann. Damit handelt es sich nicht um eine konzertierte [4+2]-Cyclisierung im Sinne einer DIELS-ALDER-Reaktion. Wie die Ergebnisse aller berechneten Übergangszustände zeigen, wird zunächst die Bindung mit kürzerem C-C-Abstand gebildet, sodass anschließend die Rearomatisierung erfolgt und je nach Position des Brom-Atoms Strukturen des dimeren Diradikals erzeugt werden, wie z.B. Diradikal **80**. Die Radikale rekombinieren anschließend zu den *pseudo*-DA-Produkten, wie dies beispielsweise bei der Spiroverbindung **76** der Fall ist.

Bei dem dimeren Diradikal **80** wird bei der Berechnung der Übergangszustände dessen Symmetrie mit den Symmetrieeoperation C_i (Spiegelung an einem Punkt) und C₂ (Drehung um 180°C) berücksichtigt. In Abbildung 4.30 sind die Ergebnisse für die Übergangszustände bei der Dimerisierung des *o*-Chinodimethans **69** in einem - zum *o*-Chinodimethan **69E** relativen - Energiediagramm zusammengefasst.

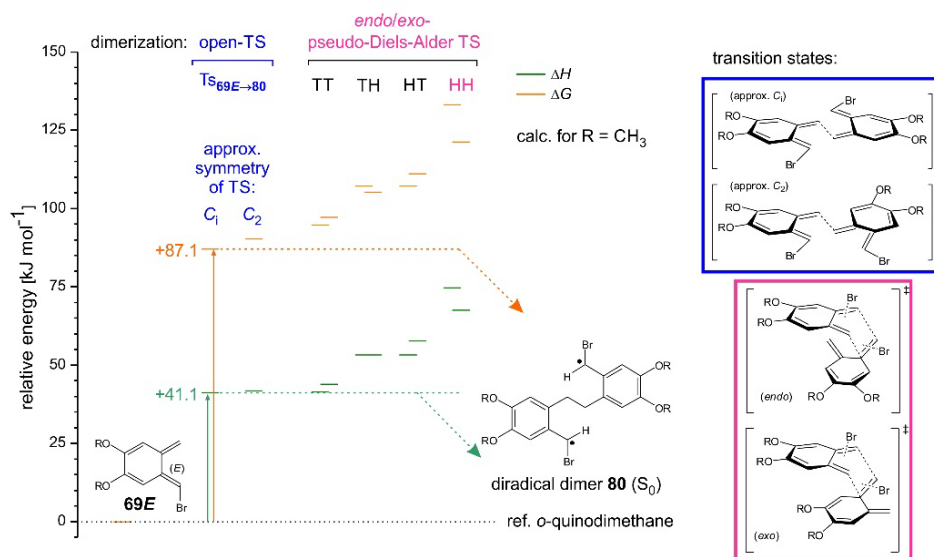


Abbildung 4.30: Energiediagramm (relativ zum *o*-Chinodimethan **69E**) für die Übergangszustände bei der Dimerisierung von *o*-Chinodimethan **69** mit farblich gekennzeichneten Strukturen einiger Übergangszustände (TS) (UB3LYP/def2-TZVP, PCM Lösungsmittel THF).

Im gezeigten Energiediagramm werden die Energieunterschiede der Übergangszustände des dimeren Diradikals **80** und der *pseudo*-DA-Übergangszustände (*exo/endo*; TT, TH, HT, HH) deutlich. Für letztere werden stets höhere ΔH - und ΔG -Werte erhalten, wobei die geringsten Energieunterschiede bei dem *pseudo*-DA-Übergangszustand TS(*endo*, *tail-to-tail*) resultieren. Über diesen Übergangszustand wird auch die Spiroverbindung **76** gebildet, sodass diese Erkenntnisse mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Dahingegen kann das in der Literatur beschriebene *pseudo*-DA-Produkt **70** nur aus den Übergangszuständen TS(*endo*, HH) und/oder TS(*exo*, HH) gebildet werden. Diese weisen jedoch von allen *pseudo*-DA-Übergangszuständen die höchsten Energiebarrieren auf und sind somit energetisch am ungünstigsten. Dies erklärt warum das *pseudo*-DA-Produkt **70** zu keinem Zeitpunkt der experimentellen Messung beobachtet wurde.

Im Hinblick auf die Übergangszustände des dimeren Diradikals **80** werden keine signifikanten Energieunterschiede für die C_1 - und C_2 -Symmetrie erhalten. Ausgehend vom dimeren Diradikal **80** wurden im letzten Schritt anhand der Übergangszustände die Berechnungen zum trimeren Diradikal durchgeführt und zur intramolekularen Rekombination, die zu Dibenzocyclooctadien **71** führt. Die Reaktion zum trimeren Diradikal wurde hierbei dem Starten der Polymerisation gleichgesetzt. Dabei wurden die Singulett- und Triplett-Zustände der Radikale berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in

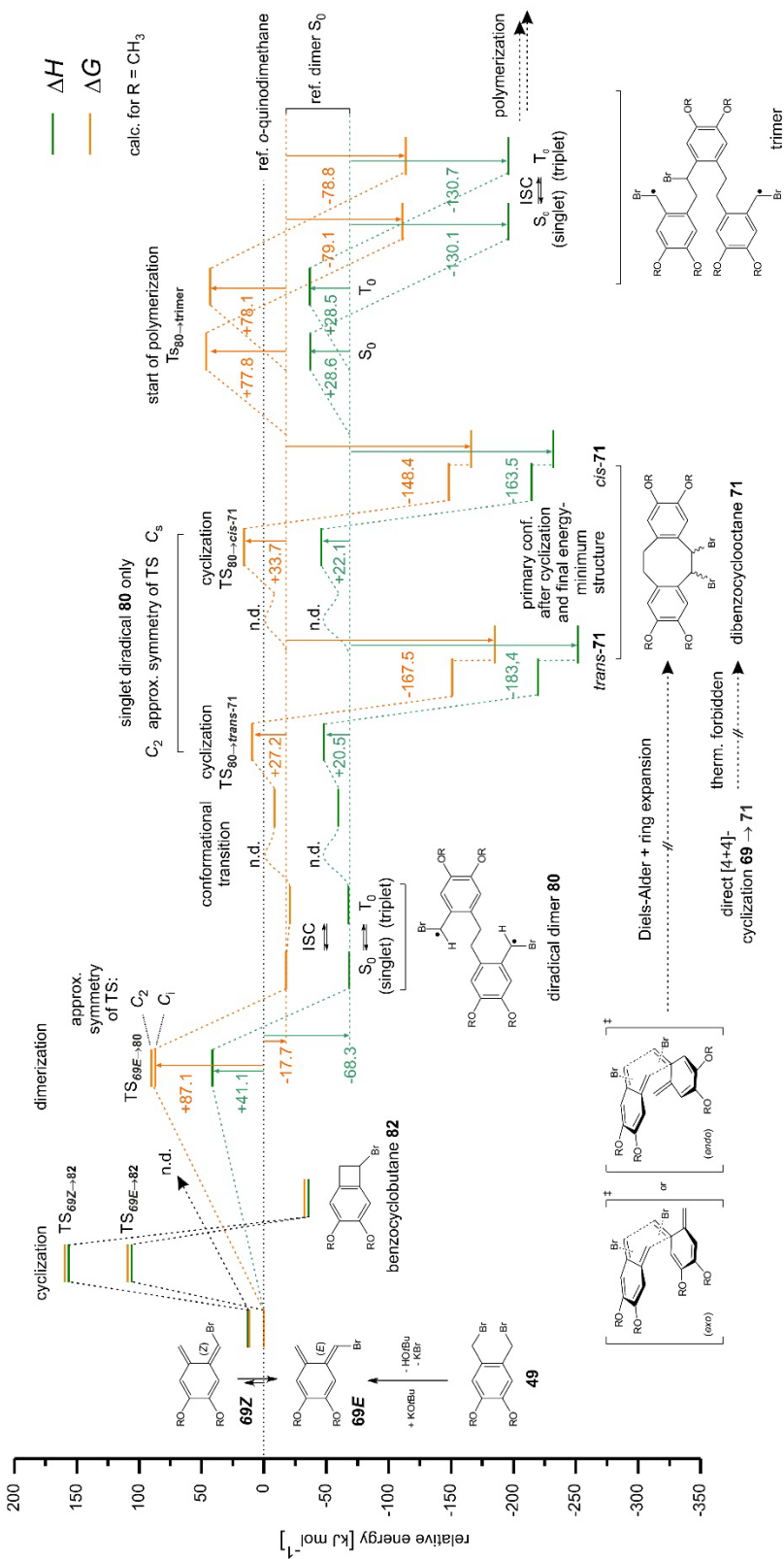


Abbildung 4.31: Energieniveaudiagramm (relativ zu *o*-Chinodimethan **69E**) für die Übergangszustände und Grundzustände einiger Reaktionswege ausgehend vom Monomer **49** unter Einwirkung von KO^tBu (Enthalpie (ΔH in grün) und freie Enthalpie (ΔG in orange)). Alle Molekülgeometrien wurden mit UB3LYP/def2-TZVP Basissätzen optimiert (außer **82** und **70**, die nur auf die B3LYP Geometrien beschränkt wurden).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Energiebarrieren für die Cyclisierung zum *trans*- bzw. *cis*-Dibenzocyclooctadien **71** $TS_{80 \rightarrow trans-71}$ und $TS_{80 \rightarrow cis-71}$ und die Energiebarrieren zum Starten der Polymerisation (hierbei wurden nur die energetisch günstigsten *head-to-tail* (HT) Übergangszustände betrachtet) $TS_{80 \rightarrow Trimer}$ ähnlich sind. So beträgt die relative Barriere für $TS_{80 \rightarrow trans-71}$ 20.5 kJ/mol und für $TS_{80 \rightarrow Trimer, S0}$ 28.6 kJ/mol, sodass energetisch beide Reaktionspfade nahezu gleich wahrscheinlich sind und in Konkurrenz zueinanderstehen. Zudem liegen die Grundzustandsenergien der Dibenzocyclooctadien-Isomere **71** auf dem niedrigsten Level (-183.4 kJ/mol und -163.5 kJ/mol), sodass die Isomere **71** -bezogen auf das gesamte System-energetisch bevorzugte Strukturen darstellen. Dies widerspricht jedoch den experimentellen Ergebnissen, da keines der Dibenzocyclooctadien-Isomere **71** beobachtet oder isoliert wurde.

Weiterhin ist in Abbildung 4.31 die Grundzustandsenergie der Spiroverbindung **76** und der Folgeprodukte **75** und **78** nicht aufgeführt, die eventuell energetisch noch niedriger liegen als Dibenzocyclooctadien-Isomere **71**. Zudem handelt es sich bei der Polymerisation um eine Konkurrenzreaktion der Bildung von **71**. Da für beide Reaktionspfade ähnliche Energiebarrieren zu überwinden sind und bei experimentellen Versuchen Polymerausbeuten um ca. 50% erhalten werden, scheint die Polymerisation in einer konzentrierten Reaktionslösung deutlich schneller abzulaufen.

4.3.5 Fazit

Durch die Untersuchungen des Polymerisationsmechanismus von Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs nach GILCH gelang es im Zuge dieser Arbeit erstmals mit Hilfe von *in-situ*-Tiefemperatur-NMR-Experimenten die wesentlichen Nebenprodukte zu charakterisieren und eine Idee zum Mechanismus für die Entstehung dieser Nebenprodukte zu konzipieren.

Dabei handelt es sich vor allem bei den dimeren cyclischen Nebenprodukten **75** und **78** um bis *dato* Literatur-unbekannte Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen nicht aus der Spiroverbindung **70**, sondern ausgehend von dessen Konstitutionsisomer **76** gebildet werden, welches bereits bei tiefen Temperaturen (-90°C) entsteht. Die Struktur von **76** liefert zudem den indirekten Beweis für die

Bildung des sehr reaktiven *o*-Chinodimethans **69**, welches NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. Durch das Vorhandensein einer Ethylen-Brücke im Strukturgerüst zeigte sich zudem, dass die Reaktion zweier *o*-Chinodimethane **69** über eine *head-to-head* Anlagerung erfolgt. Dies steht im Einklang mit dem Ergebnis der DFT-Rechnungen, das für den *head-to-head*-Übergangszustand die niedrigste relative Energiebarriere liefert.

Mithilfe der DFT-Rechnungen konnte zudem das Auftreten der Literatur-bekannten Spiroverbindung **70** und des Benzocyclobutans **82** als energetisch ungünstig ausgeschlossen werden, was durch die experimentellen Befunde unterstützt wird. Zusätzlich wurde anhand der berechneten C-C-Abstände die in der Literatur für die Dimerisierung zweier *o*-Chinodimethane verbreitete Annahme einer DA-Reaktion ausgeschlossen. Stattdessen wurde gezeigt, dass radikalische Zwischenstufen auftreten, die zu *pseudo*-DA-Verbindungen führen.

In Bezug auf den Polymerisationsverlauf konnte in den *in-situ*-NMR-Experimenten gezeigt werden, dass die Polymerisation ab ca. -40°C startet. Dabei wurden keine Signale des Precursor-Polymers **81** detektiert, sodass die Eliminierung zum *o*-PPV **poly-43** auf der Zeitskala der Messung sehr schnell erfolgen muss. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass mit zunehmender Temperatur die Polymerisation gegenüber der intramolekularen Dimerisierung, die über die Spiroverbindung **76** zu den Nebenprodukten **75** und **78** führt, begünstigt wird. Obwohl in Anwesenheit von persistenten TEMPO Radikalen kein TEMPO-Abfangprodukt **79** nachgewiesen werden konnte, kann aufgrund der Nebenproduktstrukturen **75** und **78**, der relativ niedrigen Grundzustandsenergien des dimeren Diradikals **80** sowie des nachgewiesenen starken Einflusses von TEMPO auf den Polymerisationsverlauf von einem freien radikalischen Kettenwachstums-Mechanismus ausgegangen werden.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die GILCH-Polymerisation zu Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs untersucht und charakterisiert wurde, wird in folgenden Kapiteln der Einfluss von weiteren Monomeren mit weniger Elektronen-reichen Substituenten eingesetzt. Hierzu werden zunächst die Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem unsubstituierten Monomer, dem 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83** vorgestellt.

4.4 Polymerisationsversuche mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83**

Bei den Polymerisationsversuchen mit dem unsubstituierten Monomer **83** sollte überprüft werden, ob das entsprechende *o*-PPV **28** ebenso durch eine *ortho*-GILCH-Polymerisation zugänglich ist und ob die Löslichkeit aufgrund der *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten im Gegensatz zum unlöslichen *p*-PPV **14** gegeben ist. Die Polymerisationsversuche mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83** wurden analog den Versuchen mit den Alkyloxy-substituierten Monomeren durchgeführt, d.h. in absolutem THF und mit KO^tBu als Base, die zur Monomer-Lösung (auf -80°C gekühlt) zugegeben wurde. Dabei wurden zunächst 6 Äq. Base eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 26 Stunden bei Raumtemperatur konnte durch inverses Fällern in Methanol, d.h. langsame Zugabe der Polymerlösung zum großen Überschuss des Fällungsmittels (Methanol), kein Polymer isoliert werden. Erst durch wässrige Aufarbeitung, die zum Entfernen der KO^tBu-Reste und sonstiger wasserlöslicher Bestandteile dient, fiel in Methanol ein feiner, gelber Niederschlag aus. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung zeigte sich, dass es sich bei dem isolierten Produkt "*poly-83*" nicht um das erwartete *o*-PPV **28** handelt. In Abbildung 4.32 ist das ¹H-NMR Spektrum des isolierten Materials "*poly-83*" gezeigt.

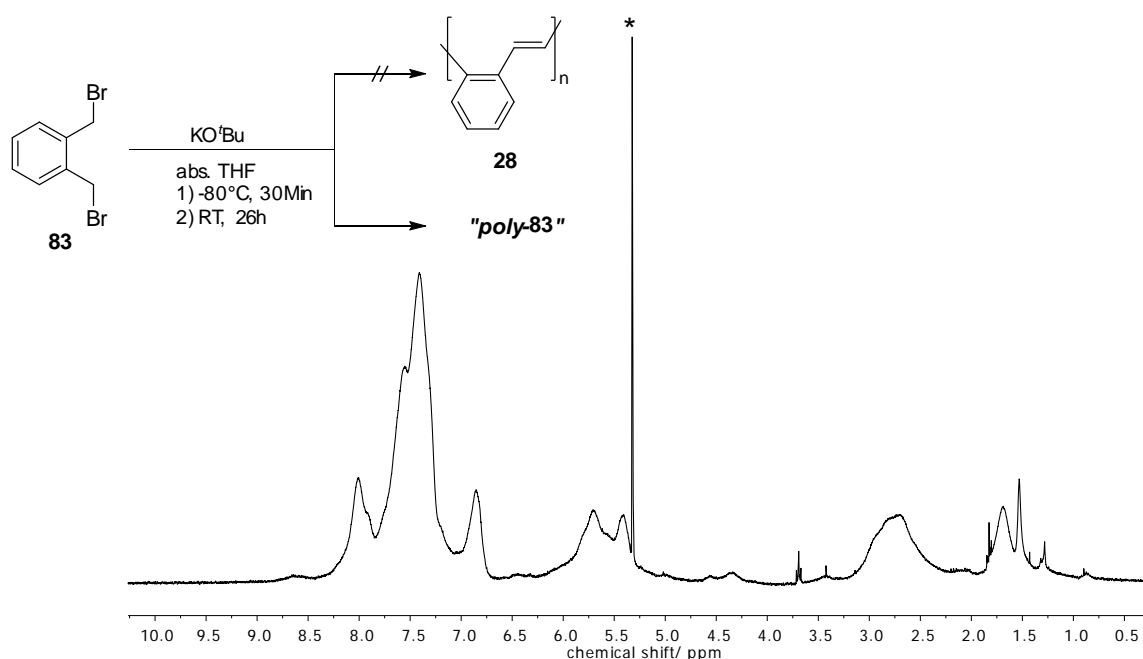


Abbildung 4.32: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, 300 K, CD₂Cl₂ (*)) von "*poly-83*", welches nach einer GILCH-Polymerisation des Monomers **83** erhalten wurde.

So wurden Hochfeldsignale bspw. im chemischen Verschiebungsbereich von 1-3 ppm und zwischen 5-6 ppm detektiert, die bei einem vollständig konjugierten *o*-PPV **28** nicht zu erwarten wären. Da die Signale im Hochfeld (vor allem zwischen 2 und 3 ppm) von benzyllischen Protonen und zwischen 5 und 6 ppm von vinylischen Protonen oder benzyllischen Protonen in direkter Nachbarschaft zum Brom stammen könnten, lag die Vermutung nahe, dass eventuell die Eliminierungsreaktion zum *o*-PPV **28** nicht vollständig abgelaufen sein könnte. Diese könnte durch längere Reaktionszeit bei höherer Temperatur optimiert werden. Hierzu wurde der Versuch mit 4 Äq. KO^tBu wiederholt und die Reaktionslösung nach 21 Stunden bei RT für weitere 68 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es zeigte sich jedoch, wie in Abbildung 4.33 anhand der ¹H-NMR Spektren von "*poly-83*" gezeigt, kein Unterschied zwischen den beiden isolierten Produkten.

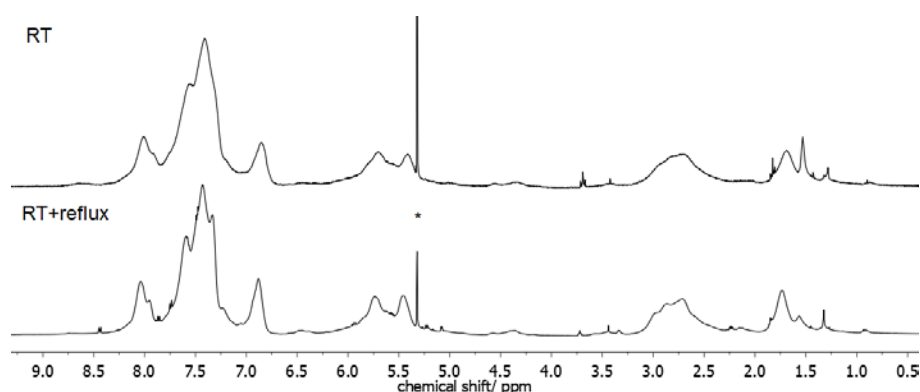


Abbildung 4.33: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, 300 K, CD₂Cl₂ (*)) von "*poly-83*", welches nach 26 h bei RT (oben) bzw. nach 21 h bei RT und 68 h zum Rückfluss (unten) gefällt wurde.

Wie der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren zeigt, wurden unabhängig von der Reaktionszeit und zusätzlicher Energiezufuhr identische Spektren erhalten. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass die Protonensignale im chemischen Verschiebungsbereich zwischen 2 und 3 ppm sowie 5 und 6 ppm einer Polymerstruktur mit unvollständiger Eliminierung am Precursor-Polymer entstammen. Lediglich beim Vergleich der GPC-Chromatogramme wurden Unterschiede zwischen den synthetisierten Polymeren festgestellt (Abbildung 4.34).

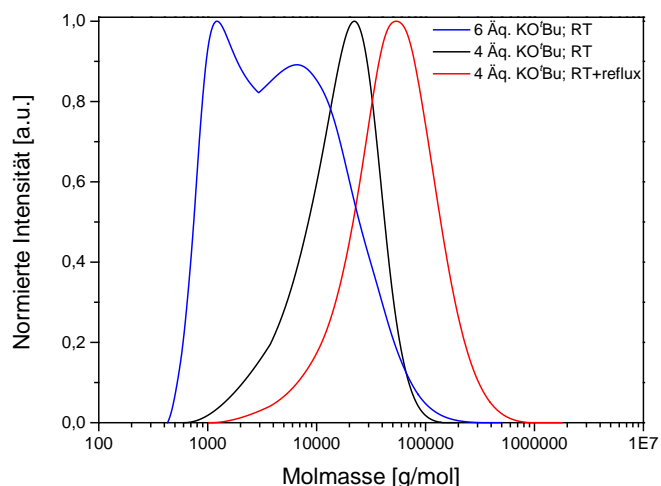


Abbildung 4.34: Vergleich der GPC-Chromatogramme (gegen PS-Standard) von "*poly-83*", das mit 6 Äq. KO^tBu bei RT (blau), 4 Äq. KO^tBu bei RT (schwarz) und zusätzlich weitere 68 h zum Rückfluss erhitzt (rot), synthetisiert wurde.

So wurde für das "*poly-83*", welches mit 6 Äq. KO^tBu bei Raumtemperatur synthetisiert wurde (Tabelle 4.8 #1), ein eher niedermolekulares Oligomer mit bimodaler Molmassenverteilung erhalten, während das "*poly-83*", welches mit 4 Äq. KO^tBu synthetisiert wurde, deutlich höhere Molmassen und eine monomodale Verteilung aufweist (#2). Durch das zusätzliche Erhitzen zum Rückfluss (#3) konnten die Molmassen weiter gesteigert werden. In Tabelle 4.8 sind die GPC-Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.8: GPC-Ergebnisse für das "*poly-83*", das unter verschiedenen Bedingungen synthetisiert wurde.

#	Äq. KO ^t Bu	Bedingungen ^a	M _n [g/mol] ^b	M _w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	6	26h RT	3 000	10 000	3.88
2	4	21h RT	10 000	21 000	2.02
3	4	21h RT+68h Rückfluss	30 000	72 000	2.35

^anach Basenzugabe bei -80°C; ^b gegen PS-Standard

Die GPC-Ergebnisse spiegeln die bereits in Kapitel 4.1.4 bei der Polymerisationsoptimierung mit Ethylhexyloxy-substituiertem Monomer **43** beschriebenen Erkenntnisse wieder, dass eine Erhöhung der Basen-Äquivalente zu Polymeren deutlich niedrigerer Molmassen führt. Dennoch blieb die Frage nach der Struktur des isolierten Materials offen. Auch 2D-NMR-Spektren (HSQC, HMBC) von "*poly-83*" (#3) lieferten

aufgrund der Signalbreite, Signalüberlagerung und teilweise sehr schwachen Kopplungen keine genaueren Strukturinformationen. Es konnten lediglich folgende Informationen gewonnen werden: Das Protonen-Signal bei ca. 1.7 ppm koppelt über eine $^1J(\text{H,C})$ -Korrelation mit dem ^{13}C -Signal bei ca. 37 ppm (Abbildung 4.35). Aus dem DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund von unterschiedlichen Phasen der ^{13}C -Signale in Abhängigkeit von der Anzahl der direkt gebundenen Protonen ermittelt werden, dass es sich dabei um eine CH/CH_3 -Gruppe handelt. Für das breite Protonen-Signal bei 2.5-3 ppm war im HSQC-NMR-Spektrum eine $^1J(\text{H,C})$ -Korrelation zum ^{13}C -Signal bei 40 ppm zu erkennen, das anhand des DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrums einer CH_2 -Gruppe zugeordnet wurde. Alle anderen Protonen-Signale (ab 5 ppm) koppeln mit ^{13}C -Signalen im Tieffeld (zw. 123-135 ppm), die im DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum die gleiche Phase aufweisen und aromatischen CH -Gruppen zugeordnet wurden.

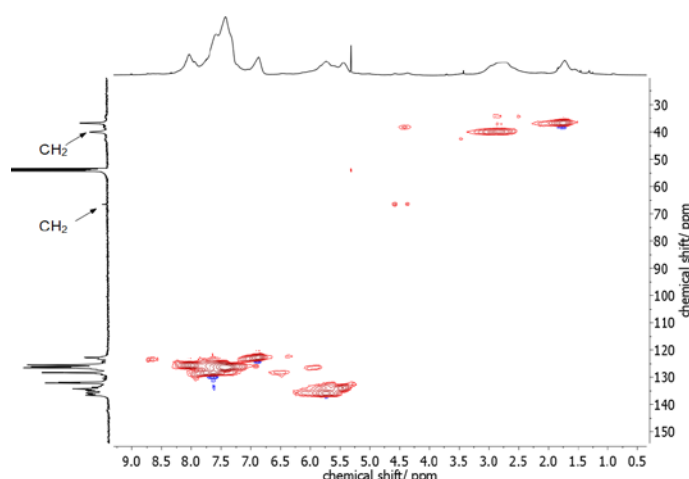


Abbildung 4.35: HSQC-NMR Spektrum (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) von "*poly-83*" mit gekennzeichneten CH_2 -Signalen.

Um weitere Informationen über die Struktur zu erhalten, wurde von dem Polymer "*poly-83*" (#3) eine Elementaranalyse bei den Analytischen Laboratorien in Lindar durchgeführt. Dabei sollte neben dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoffgehalt vor allem der Halogengehalt untersucht werden. In Tabelle 4.9 ist das Ergebnis der Elementaranalyse aufgeführt.

Tabelle 4.9: Ergebnis der Elementaranalyse von "**poly-83**" und daraus berechnete Äquivalente.

Element	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Brom	Chlor
Gehalt [m-%]	92.21	5.85	1.21	0.12	0.40
Äquivalente ^a	5 120	3 900	50	1	7.3

^aberechnet über $(m(i)/M(i))/n(\text{Br})$

Die Elementaranalyse offenbart, dass nur noch Spuren von Brom in der Polymerprobe vorhanden sind (Stoffmengenverhältnis C:Br = 5120:1). Dieser sehr geringe Anteil kann lediglich auf Endgruppen und/oder auf mögliche Defektstrukturen im "**poly-83**" zurückgeführt werden. Dasselbe gilt auch für den Sauerstoffgehalt (Stoffmengenverhältnis C:O = 102:1), der sogar in deutlich höherem Anteil im Polymer vorhanden ist. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt deutet jedoch auch auf mögliche S_N-Reaktionen mit dem *tert*-Butanolat hin. Dies könnte die CH/CH₃-Protonensignale im Hochfeld bei 1.5-2 ppm (Abbildung 4.34) erklären. Solche S_N-Nebenprodukte wurden beispielsweise in Kapitel 4.3.1 nachgewiesen. Prinzipiell sind keine weiteren Halogene in der Probe zu erwarten. Der ermittelte Chlorgehalt kann somit eigentlich nur von geringen Lösungsmittelresten im Polymer (Chloroform, Dichlormethan) stammen. Für das C:H-Stoffmengenverhältnis wurde ein Wert von 1.31:1 ermittelt. Dieser kommt dem theoretischen Stoffmengenverhältnis einer Wiederholungseinheit des vollständig konjugierten *o*-PPVs **28** von C:H = 1.33:1 sehr nah.

Weiterhin wurde die niedermolekulare Polymerprobe (Tabelle 4.8 #1) mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie (engl.: *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization — Time of Flight Mass Spectrometry*) untersucht. Mithilfe der Matrix-unterstützten Laser Desorption und Ionisation ist es möglich, die Polymermoleküle möglichst unfragmentiert zu desorbieren, sodass es sich um eine schonende Methode zur Bestimmung der Molmassen handelt. Im betrachteten Fall sollten vor allem nähere Informationen über die Molmasse einer Wiederholungseinheit erhalten werden. Diese lässt sich aus der Differenz der Molmasse von Polymer-Peaks unterschiedlicher Kettenlänge berechnen. In Abbildung 4.36 ist das MALDI-ToF-Massenspektrum von "**poly-83**" mit Dithranol als Matrix und Silbernitrat (AgNO₃) zur Kationisierung des Polymers gezeigt.

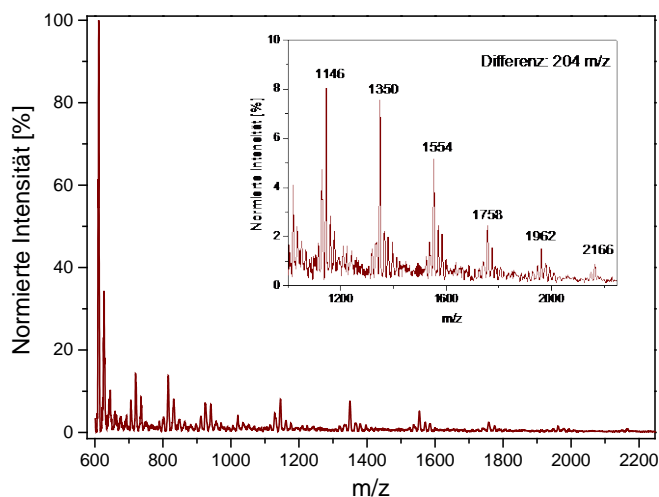


Abbildung 4.36: MALDI-ToF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol, Salz: AgNO_3) von "*poly-83*".

Zur Auswertung wird der höhere Molmassenbereich betrachtet ($m/z > 1000$), da hier lediglich die Molmassen der Polymermoleküle detektiert werden. Es zeigte sich, dass die Massen-Differenz der Peaks stets 204 m/z beträgt. Da die Wiederholungseinheit von *o*-PPV **28** 102 g/mol ergibt, muss es sich um eine dimere Wiederholungseinheit handeln. Erste Vermutung fiel dabei auf das Polymer **84**, welches eine Tolan-*bis*-benzyl-Einheit als Wiederholungseinheit aufweist (Abbildung 4.37).

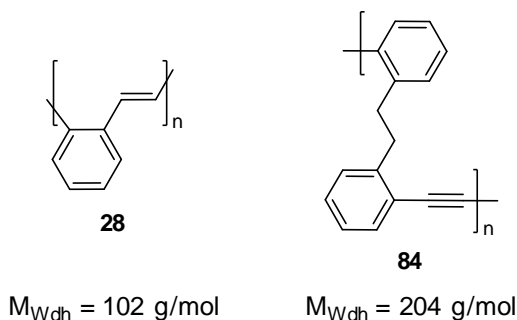


Abbildung 4.37: Strukturen mit entsprechender Molmasse einer Wiederholungseinheit von *o*-PPV **28** und Polymer **84**, das eine Tolan-*bis*-benzyl-Wiederholungseinheit aufweist.

Der Strukturvorschlag **84** steht abgesehen von eventuellen Defekten im Einklang mit dem Ergebnis der Elementaranalyse. Im Hinblick auf die NMR-Spektren allerdings lassen sich mit diesem Strukturvorschlag zwar die CH_2 -Signale im 2.5-3 ppm-Bereich zuordnen, jedoch können damit weder die CH -Signale zwischen 5-6 ppm noch das CH/CH_3 -Signal im Hochfeld bei 1.5-2 ppm erklärt werden. Zusätzlich müsste im ^{13}C -

NMR Spektrum ein Signal des quartären Alkin-Kohlenstoffs im Bereich von 90-100 ppm zu sehen sein. In diesem Bereich konnten keine quartären Signale detektiert werden, was entweder auf ein sehr schwaches Signal hindeutet, das im Untergrundrauschen verschwindet, oder es handelt sich bei der Wiederholungseinheit um ein Isomer komplexer Struktur. Um nähere Informationen zum Polymerisationsverlauf und die Produktstruktur zu erhalten, wurden *in-situ* Tieftemperatur-NMR-Experimente mit dem unsubstituierten Monomer **83** durchgeführt.

4.4.1 *In-situ*-NMR-Experimente mit dem unsubstituierten Monomer **83**

Mit Hilfe, der in diesem Kapitel beschrieben *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experimente sollte die Reaktion vom Monomer **83** unter Einwirkung von KO^tBu als Base genauer betrachtet werden. Hierzu sollte zunächst bei tiefen Temperaturen untersucht werden, ob sich die Spiroverbindung bildet, die bereits bei den *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experimenten mit dem Ethylhexyloxy-substituierten Monomer **43** (Kapitel 4.3.2) beobachtet wurde. Durch sukzessive Erhöhung der Temperatur und simultane Spektrenaufnahme sollte außerdem die Detektion weiterer Intermediate, die aus der Reaktion des Monomeren **83** mit KO^tBu entstehen, ermöglicht werden, um so Rückschlüsse auf die Struktur des Produktes "*poly-83*" treffen zu können.

Die *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experimente zur Polymerisationsuntersuchung für das Monomer **83** wurden, analog der bereits für das Ethylhexyloxy-substituierte Monomer **43** beschriebenen Prozedur (Kapitel 4.3.2), unter Stickstoffatmosphäre in deuteriertem THF mit 4 Äq. KO^tBu durchgeführt. Die Monomer-Konzentration betrug $c_M = 0.32 \text{ mol/L}$ und die Konzentration der bei -90°C zugesetzten KO^tBu-Lösung $c_B = 1.28 \text{ mol/L}$. Nach der Basenzugabe wurde auch in diesem Fall eine farbliche Veränderung, von der zuvor farblosen Monomer-Lösung nach gelb, beobachtet. Nach dem Homogenisieren wurde die Reaktionslösung zügig in ein auf -80°C gekühltes 600 MHz NMR-Spektrometer überführt. Nachdem sich die Temperatur von -80°C am Probenkopf stabilisiert hat (nach ca. 5 Min), wurde direkt ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und anschließend ein ^1H -NMR-Spektrum nach 30 Min bei -80°C . Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung sind in Abbildung 4.38 gezeigt.

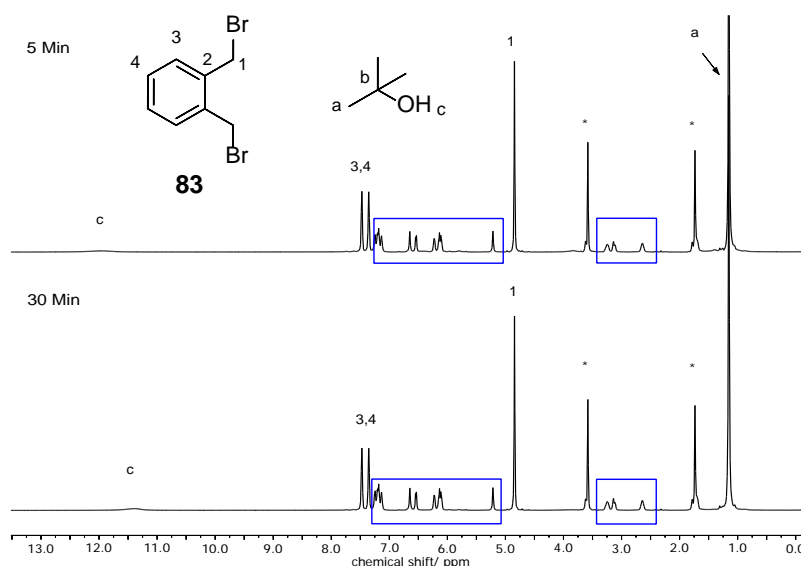


Abbildung 4.38: ¹H-NMR Spektren (600 MHz, 193 K, THF-d₈(*)) der Reaktionslösung ca. 5 Min (oben) und 30 Min (unten) nach Basenzugabe.

Neben den intensiven Monomersignalen sind auch die in Blau gekennzeichneten Signale mit relativ hoher Intensität zu erkennen, die ebenso wie die Monomersignale nach 30 Min bei -80°C keine signifikanten Intensitätsveränderungen aufweisen. Damit kann, wie bereits bei dem Versuch mit Ethylhexyloxy-substituiertem Monomer **43**, von einer sehr niedrigen Reaktivität bei der Messtemperatur ausgegangen werden. Auch in diesem Fall kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass sich die Reaktionslösung während der Basenzugabe etwas erwärmt hat und dies zur Monomerumsetzung geführt hat.

Von der Reaktionslösung wurden bei -80°C weiterhin ein HSQC-NMR mit phaseninvertierten CH/CH₃- und CH₂-Kopplungen und ein ¹H-DOSY-NMR Spektrum aufgenommen. Hierbei wurden Korrelationen erhalten, die auf die Bildung der in Abbildung 4.39 gezeigte Spiroverbindung **85** hindeuten.

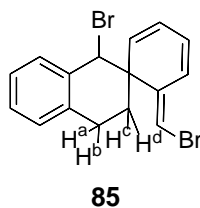


Abbildung 4.39: Struktur der Spiroverbindung **85**.

Beispielsweise wurden für die Protonen-Paare H^a und H^b sowie H^c und H^d Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im Bereich zwischen 2.5 und 3.5 ppm erhalten. Somit sind diese Protonen zueinander diastereotop, was für Ring-Protonen mit eingeschränkter Rotation spricht.

Des Weiteren wurde bei der ¹H-DOSY-NMR Messung für alle blau markierten Protonensignale ein Diffusionskoeffizient erhalten, der einen kleineren Wert aufweist als das Monomer **83** ($D \approx 1.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ im Vergleich zu $D_{83} \approx 1.65 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Damit müssen diese Signale von einer Verbindung erzeugt werden, die eine größere Molmasse aufweist als das Monomer **83**. Somit kann es sich auch in diesem Fall nicht um das entsprechende *o*-Chinodimethan handeln, da dieses einen Diffusionskoeffizienten im Bereich des Monomeren aufweisen sollte. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass es sich um die Spiroverbindung **85** handelt.

Um im nächsten Schritt den temperaturabhängigen Verlauf der Reaktion *in situ* zu verfolgen, wurde die Reaktionslösung in 10 K-Schritten auf 20°C erwärmt und jeweils ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Dabei wurde vor jeder Spektrenaufnahme zur Equilibrierung 5 Min gewartet. Zusätzlich wurde die Reaktionslösung nach dem Erwärmen auf 20°C über Nacht im Spektrometer gelagert und anschließend ¹H-, ¹³C-, HSQC- und ¹H-DOSY-NMR Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.40 ist die ¹H-NMR Spektrenserie gezeigt. Zur besseren Übersicht sind lediglich die Spektren gezeigt, bei deren Temperaturen eine Veränderung detektiert wurde.

Mit zunehmender Temperatur, vor allem ab ca. -20°C, werden die Protonensignale zunehmend breiter und überlagern sich, sodass bei höheren Temperaturen lediglich eine qualitative Auswertung möglich ist. Beim Erwärmen auf -20°C ist erkennbar, dass sich die Signale des Monomers **83** vollständig zu den bereits bei tiefer Temperatur erhaltenen Signalen umsetzen. Dies erfolgt, ohne dass zusätzliche Protonen-Signale auftreten, welche auf die Bildung einer weiteren Verbindung hindeuten würden. Erst bei weiter zunehmender Temperatur wird eine Umsetzung dieser Verbindung - von der angenommen wird, dass es sich um die Spiroverbindung **85** handelt - beobachtet. Bei 20°C über Nacht konnte anschließend eine vollständige Umsetzung dieser Verbindung detektiert werden, was beispielsweise am fehlenden Protonen-Signal bei 2.6 ppm zu erkennen ist.

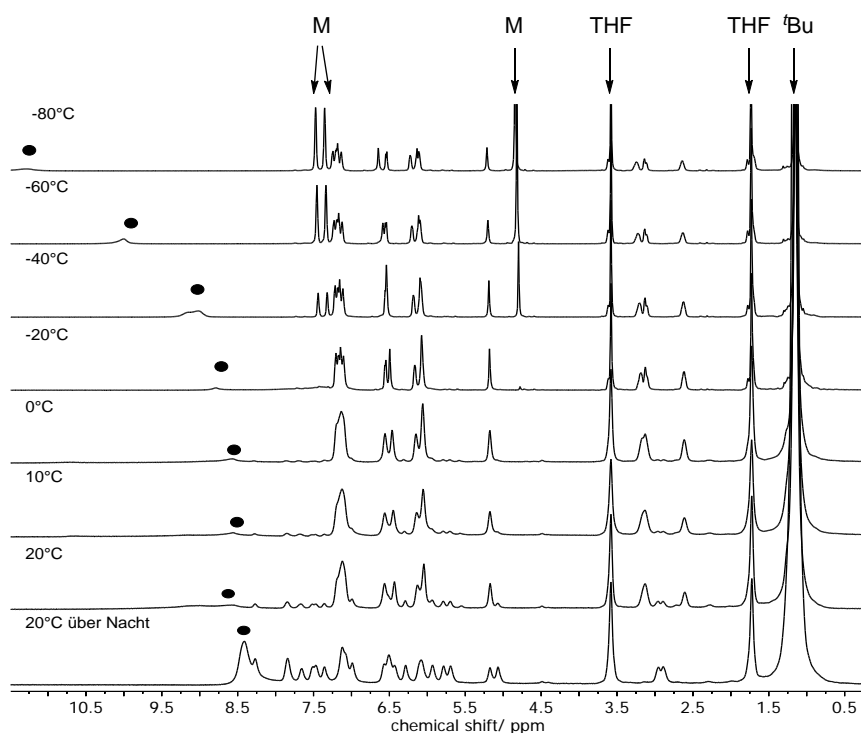


Abbildung 4.40: ^1H -NMR-Spektrenserie (600 MHz, THF-d_8) der GILCH-Polymerisation des Monomers **83**, deren Verlauf im Spektrometer bei unterschiedlichen Temperaturen *in situ* verfolgt wurde.

Die Charakterisierung der Endmischung gestaltete sich schwierig, wie die große Anzahl an breiten und teilweise überlagerten Protonen-Signalen vermuten lässt. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden, vor allem im chemischen Verschiebungsbereich von 120-135 ppm, sehr viele sich überlagernde Signale erhalten, sodass eine Zuordnung nicht möglich war. Auch die HSQC- und ^1H -DOSY-NMR-Spektren lieferten keine genaueren Erkenntnisse.

Auffällig ist, dass im NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein anderes Signalmuster erhalten wird, als bei den NMR-Spektren des gefällten Polymers (Vgl. Abbildung 4.40 und Abbildung 4.33). Hierfür kann es mehrere Ursachen geben. Es könnte eine Überstruktur vorliegen, die sich beim Aufarbeiten der Reaktionslösung, beim Fällern oder mit der Zeit zum "*poly-83*" degradiert. Da im NMR-Röhrchen zudem viel Substanz ausgefallen ist und es sich größtenteils um das "*poly-83*" handelt, könnten die Signale auch einer löslichen Zwischenstufe zugesprochen werden.

Nichtsdestotrotz konnten mit Hilfe des *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experimentes wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Monomer **83** bei -20°C vollständig umsetzt. Weiterhin wurde bei den *in-situ*-

Tieftemperatur-NMR-Experimenten mit Monomer **43** gezeigt, dass die Umsetzung zu den cyclischen Nebenprodukten **75** und **78**, die über die vermutete Spiroverbindung **76** erfolgt, eine Konkurrenz-Reaktion zur *o*-PPV-Synthese darstellt. Durch einen eindeutigen Nachweis der vollständigen Umsetzung des Monomeren **83** zu der Spiroverbindung **85** könnte somit geklärt werden, warum kein *o*-PPV **28** gebildet wird. Zum Nachweis der Spiroverbindung **85** wurde das *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Experiment wiederholt und nach vollständiger Umsetzung des Monomers **83** HSQC-, HMBC-, COSY-, NOESY- und TOCSY-NMR Spektren aufgenommen. Hierbei konnte bereits bei -30°C eine vollständige Umsetzung detektiert werden, sodass alle weiteren Experimente bei -30°C durchgeführt wurden. In Abbildung 4.41 ist das HMBC-Spektrum mit farblich hervorgehobenen Schlüsselkorrelationen der Spiroverbindung **85** dargestellt.

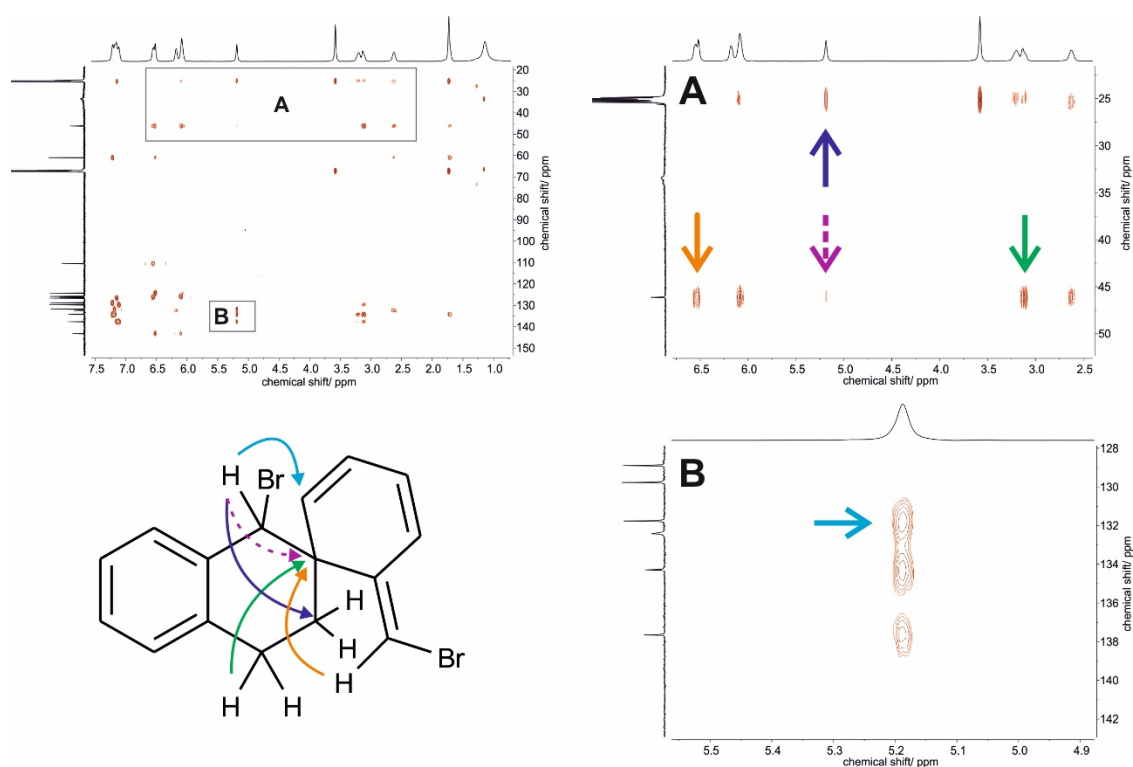


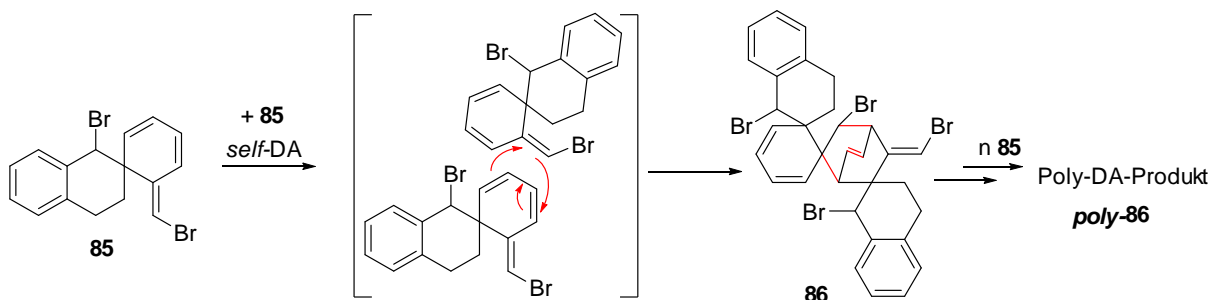
Abbildung 4.41: HMBC-NMR Spektrum (600 MHz, 243 K, THF- d_8) der Spiroverbindung **85** mit vergrößerten Bereichen (A und B), in denen die zur Strukturaufklärung wichtigen Korrelationen mit Pfeilen entsprechender Farbe gekennzeichnet sind.

Anhand der Korrelationen im HMBC-Spektrum konnte die Struktur der zuvor nur vermuteten Spiroverbindung **85** eindeutig nachgewiesen werden. So wird eine Dreibindungskorrelation zwischen dem quartären Kohlenstoffatom bei 46 ppm und den

diastereotopen (grüner Pfeil) und vinylischen Protonen (oranger Pfeil) detektiert. Zusätzlich ist eine schwache Kopplung des benzylichen CH-Protons zu diesem Kohlenstoffatom zu sehen (gestrichelter lila Pfeil), die einer Zweibindungskorrelation entspricht. Von diesem Proton sind auch ^3J -Kopplungen zu den Kohlenstoffatomen sichtbar (hellblauer und dunkelblauer Pfeil), die nur von einem Proton an dieser Position im Strukturgerüst entstehen können. Die weiteren, zusätzlich aufgenommenen NMR-Spektren (COSY, NOESY und TOCSY) verifizierten die Struktur der Spiroverbindung **85**.

Damit wurde nachgewiesen, dass die Umsetzung des unsubstituierten Monomers **83** zur Spiroverbindung **85** favorisiert ist. Da die Umsetzung quantitativ verläuft, kann die Spiroverbindung **85** als das eigentliche Monomer zur Darstellung von "*poly-83*" betrachtet werden. Somit finden beim Erwärmen der Reaktionslösung auf RT Folgereaktionen statt, die – anders als bei den Alkyloxy-substituierten Monomeren – nicht zu den dimeren Nebenprodukten **75** und **78** führen, sondern zu "*poly-83*", welches jedoch eine komplexe Struktur aufzuweisen scheint.

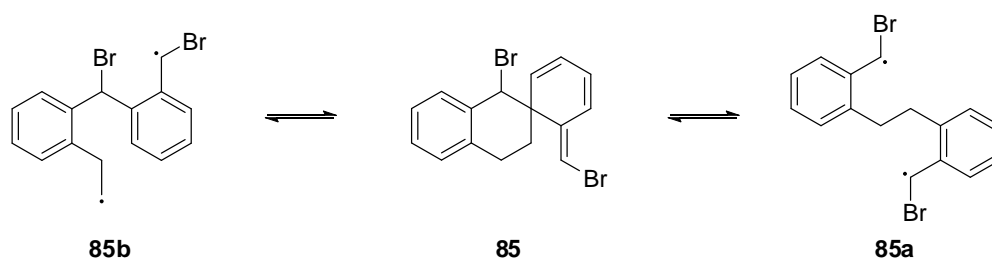
Die Ähnlichkeiten der NMR-Spektren von Spiroverbindung **85** und des Produktes "*poly-83*" lassen vermuten, dass es sich bei der Wiederholungseinheit und dem Monomer um ähnliche Strukturen handelt. Beispielsweise werden im ^1H -NMR-Spektrum von "*poly-83*" Protonen-Signale zwischen 2-3 ppm erhalten, die im ähnlichen Verschiebungsbereich liegen wie die Protonen-Signale der Ethylen-Brücke der Spiroverbindung **85**. Weiterhin sind Protonen-Signale zwischen 5-6 ppm zu erkennen, die von der Cyclohexadien-Einheit erzeugt werden, welche durch den Ringschluss zur Spiro-Einheit und den Verlust der Aromatizität des ursprünglichen Aromaten entsteht. In der Literatur^[147] wird beschrieben, dass Spiroverbindungen ähnlicher Struktur DIELS-ALDER-Reaktionen eingehen können, die theoretisch auch für **85** möglich sind (Schema 4.10).



Schema 4.10: Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung **85**: DIELS-ALDER-Reaktion zu *poly-86* mit farblich gekennzeichneten neu entstandenen Bildungen.

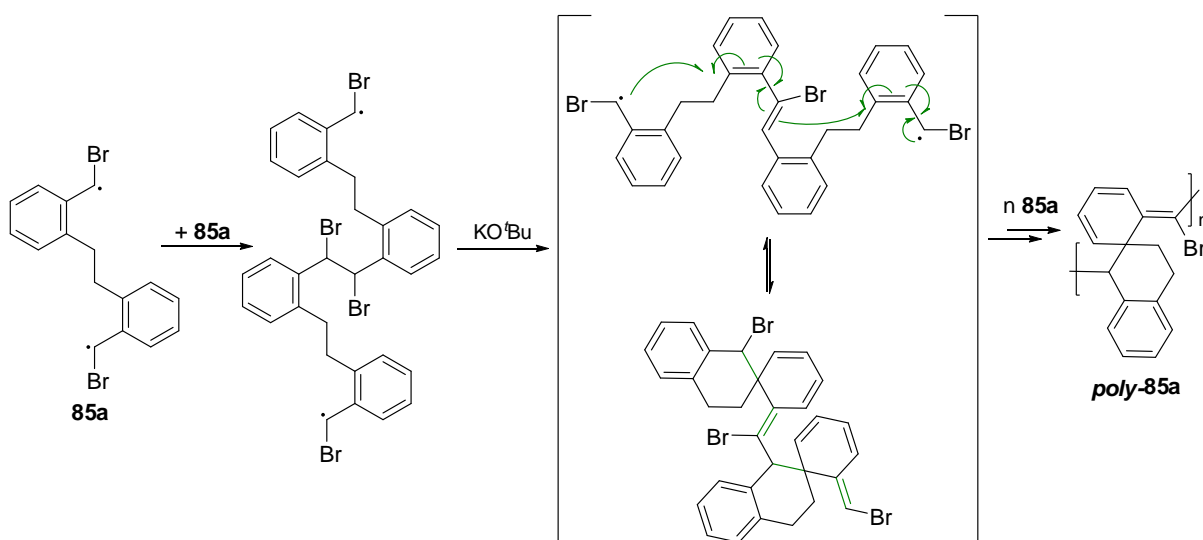
Dabei würden zunächst zwei Spiroverbindungen **85** in einer *self*-DA-Reaktion zum DA-Produkt **86** reagieren, wobei dieses wiederum funktionelle Gruppen für weitere DA-Reaktionen aufweist. Damit ist theoretisch eine Kaskade von DA-Reaktionen möglich, die nach einem Mechanismus der Stufenwachstumspolymerisation zum Poly-DA-Produkt *poly-86* führen würde.

Neben der Möglichkeit einer DA-Reaktion könnte es sich auch um ein radikalisches Kettenwachstum handeln. Hierbei wird davon ausgegangen, dass **85** im Gleichgewicht zum dimeren Diradikal steht. Für das dimere Diradikal sind prinzipiell zwei Strukturmöglichkeiten gegeben: **85a** und **85b** (Schema 4.11).



Schema 4.11: Gleichgewichtstrukturen der Spiroverbindung **85**.

Bei **85a** werden zwei benzyliche Radikale gebildet, die durch das aromatische System stabilisiert werden, während bei **85b** formal ein instabiles primäres Radikal entsteht. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass **85a** gegenüber **85b** bevorzugt gebildet wird. An seinem reaktiven Ende lagern sich weitere Diradikale **85a** an (Schema 4.12).

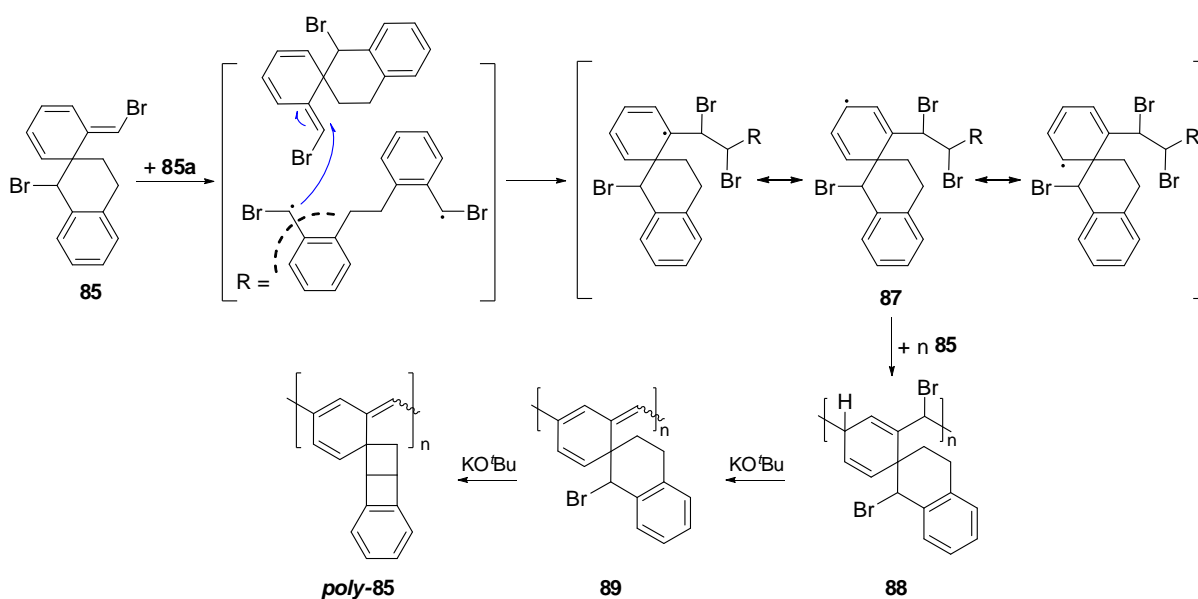


Schema 4.12: Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung **85**: Radikalisches Kettenwachstum von **85a** mit farblich gekennzeichneten neu entstandenen Bindungen.

Da in der Reaktionslösung ein KO^tBu-Überschuss vorhanden ist und die *in-situ*-Tieftemperatur-NMR-Ergebnisse für das Ethylhexyloxy-substituierte Monomer **43** (Kapitel 4.3.2) gezeigt haben, dass die Eliminierung sehr schnell erfolgt, wird auch in diesem Fall von einer schnellen Ersteliminierung ausgegangen. Die wachsende Kette könnte zudem - wie bereits bei der Spiroverbindung **85** angenommen - im Gleichgewicht mit der Spiro-Struktur stehen, die zu Polymeren mit einer Spiro-Wiederholungseinheit **poly-85a** führen würde.

Die aus den aufgezeigten Polymerisationsvarianten resultierenden Polymere **poly-85a** und **poly-86** können in dieser Form jedoch nicht der tatsächlichen Struktur von "**poly-83**" entsprechen, da noch zu viele Brom-Atome gebunden sind: Das Ergebnis der Elementaranalyse (Tabelle 4.9) zeigte, dass in "**poly-83**" nur noch Spuren an Brom enthalten sind. Sollte das Auftreten der beschriebenen Strukturen also der Realität entsprechen, so muss es sich bei **poly-85a** oder **poly-86** um Vorstufen handeln, die nach weiteren Reaktionen (mit radikalischen und/oder ionischen Zwischenstufen) zum "**poly-83**" führen.

Eine weitere Möglichkeit für ein radikalisches Kettenwachstum der Spiroverbindung **85** stellt das in Schema 4.13 gezeigte Reaktionsweg dar, bei dem das Diradikal **85a** als Initiator wirkt. Hierbei wird angenommen, dass die Spiro-Einheit stabil ist und dass beide Teile des Moleküls elektronisch entkoppelt sind.



Schema 4.13: Mögliche Folgereaktionen der Spiroverbindung **85**: Radikalisches Kettenwachstum von **85** zum stark substituierten Polyacetylen **poly-85**.

Unter den genannten Annahmen wird nach der Reaktion des dimeren Diradikals **85a** mit der Spiroverbindung **85** das Mesomerie-stabilisierte Radikal **87** gebildet. Die Position, an der das radikalische Kettenwachstum erfolgt ist nun von der Reaktivität der Radikale abhängig. Das tertiäre Radikal ist im Vergleich zu den sekundären Radikalen stabiler und somit weniger reaktiv. Von den zwei sekundären Radikalen ist das Neopentyl-Radikal sterisch abgeschirmt, sodass die Reaktion an dieser Position erschwert bzw. verhindert wird. Damit ist das radikalische Kettenwachstum an der Position bevorzugt, die zum Polymer **88** führt. Durch den großen Überschuss an KO^tBu in der Reaktionslösung wird im nächsten Schritt das acide Proton deprotoniert und das Brom-Atom durch Elektronenumlagerung eliminiert. Dies führt zum substituierten Polyacetylen-Derivat **89**. Zudem ist unter Einwirkung von KO^tBu auch die Eliminierungsreaktion an der Seitenkette der Wiederholungseinheit sehr wahrscheinlich, die zum Bicyclo(2.2.0)hexan-Derivat führt. Ähnliche Bicyclo(2.2.0)-hexan-Derivate sind bereits Literatur-bekannt.^[148-150] Der beschriebene Mechanismus ist in Schema 4.13 dargestellt. Dabei wurde im Hinblick auf Kinetik die Annahme getroffen, dass das Kettenwachstum deutlich schneller verläuft als die Eliminierungsreaktion, sodass der Ringschluss zum Bicyclo(2.2.0)hexan-Derivat erst am Polymer **89** erfolgt.

Im Gegensatz zu den Strukturvorschlägen *poly-85a* und *poly-86* steht der Strukturvorschlag *poly-85* im Einklang mit den Ergebnissen aus der Elementaranalyse (Tabelle 4.9) und MALDI-ToF-Massenspektrometrie (Abbildung 4.36) für das Produkt "*poly-83*". Lediglich im ¹H-NMR-Spektrum wären laut Inkrement-Rechnung für die Protonen der Bicyclo(2.2.0)hexan-Einheit Signale bei etwas abweichenden Verschiebungen zu erwarten: Für die CH-Gruppen an der Brücke sind Protonen-Signale weiter im Tieffeld bei ca. 3 ppm statt des vorhandenen CH-Protonen-Signals bei 1.7 ppm zu erwarten. Bei ca. 2 ppm wäre stattdessen die CH₂-Gruppe zu erwarten, anstelle vom CH₂-Protonen-Signal bei ca. 3 ppm. Obwohl an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden kann welcher der Polymerisationswege nun zutrifft, so kann anhand der vorliegenden Analytik festgehalten werden, dass der Strukturvorschlag *poly-85* der tatsächlichen Struktur von "*poly-83*" am nächsten kommt.

4.4.2 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass bei den Polymerisationsversuchen nach GILCH mit dem unsubstituierten Monomer **83** kein *o*-PPV **28** entsteht. Stattdessen wird ein lösliches Material "*poly-83*" erhalten, dessen komplexe Struktur mit den in dieser Arbeit durchgeführten Analysemethoden nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnte. Es wurde jedoch nachgewiesen, dass die Wiederholungseinheit genau die doppelte Molmasse ($M_{\text{Wdh.}} = 204 \text{ g/mol}$) einer Wiederholungseinheit des konjugierten *o*-PPVs **28** ($M_{\text{Wdh.}} = 102 \text{ g/mol}$) und ein annähernd identisches C:H-Verhältnis aufweist. Zusätzlich wurden bei "*poly-83*" nur Spuren von Brom nachgewiesen, sodass dieses entweder durch Eliminierungsreaktionen, S_N -Reaktionen oder eventuell über radikalische Zwischenstufen abgespalten wird.

Weiterhin wurde bei den *in-situ*-NMR-Untersuchungen bei -30°C erstmals die Spiroverbindung **85** nachgewiesen, zu der sich das Monomer **83** quantitativ umsetzt. Es entstanden neue Ideen für mögliche Polymerisationsverläufe z.B. die *Poly-DA*-Reaktion oder über die radikalischen Zwischenstufen, die im Gleichgewicht mit der Spiro-Struktur stehen. Mithilfe dieser Erkenntnisse konnte schlussendlich ein Strukturvorschlag (*poly-85*) entwickelt werden, der mit allen in diesem Kapitel aufgeführten analytischen Erkenntnissen im Einklang steht. Dies bietet eine gute Grundlage für weitere Forschungsarbeiten, welche die Verifizierung von *poly-85* und die Strukturaufklärung von "*poly-83*" zum Ziel haben.

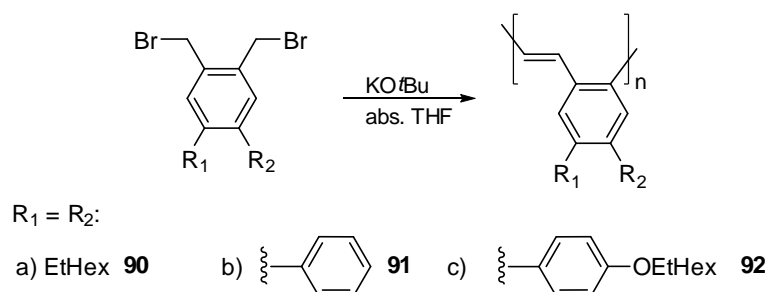
Nachdem, im Gegensatz zu Alkyloxy-substituierten Monomeren, die GILCH-Polymerisation vom unsubstituierten Monomer **83** nicht zum konjugierten *o*-PPV **28** führt, sollten im folgenden Kapitel Polymerisationen mit Alkyl- und Aryl-substituierten Monomeren weiterverfolgt werden. Dabei sollte einerseits überprüft werden, ob diese prinzipiell über die GILCH-Polymerisation zu *o*-PPVs polymerisierbar sind. Andererseits war zu klären, ob der Einsatz weniger elektronenreicher Substituenten die Emissionsfarbe der Materialien weiter in den blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums hinein verschiebt als es bei der blaugrünen Emission der Alkyloxy-*o*-PPVs der Fall ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.5 Synthese von Alkyl- und Aryl-substituierten *o*-PPVs

Für die *p*-PPVs ist bekannt, dass die Wellenlänge des emittierten Lichtes im Falle von Alkyl-substituierten Aromaten - gegenüber Alkyloxy-substituierten Systemen - in den blauen Spektral-Bereich verschoben ist.^[121] Ein weiteres Konzept zur hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge von *p*-PPVs beruht auf dem Einsatz von Monomeren mit sterisch anspruchsvollen aromatischen Substituenten.^[125-126]

Diese zwei Konzepte sollten nun auch für die *o*-PPVs untersucht werden. Dazu wurde zum einen das Ethylhexyl-substituierte Monomer **90** eingesetzt, welches lediglich einen positiven induktiven Effekt (+I) aufweist woraus sich im Vergleich zu Alkyloxy-substituierten Monomeren (positiver mesomerer Effekt, +M) eine verringerte Elektronendichte am Aromaten ergibt. Zum anderen wurden Monomere **91** und **92** mit relativ voluminösen Aryl-Substituenten verwendet.

Hierzu wurden zunächst die Monomere synthetisiert und anschließend über die GILCH-Route zu den entsprechenden *o*-PPVs polymerisiert (Schema 4.14).



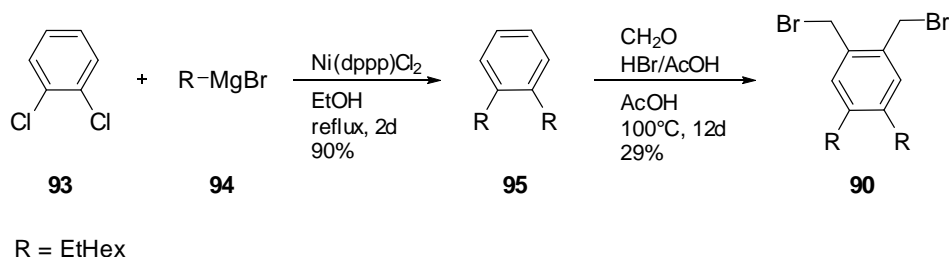
Schema 4.14: Alkyl- **90** und Aryl-substituierte Monomere **91** und **92** und entsprechende *o*-PPV *poly-90*, *-91* und *-92*.

Im Folgenden werden zunächst die Polymerisationsuntersuchungen für das Ethylhexyl-substituierte Monomer **90** vorgestellt. Anschließend wird auf die Ergebnisse der Aryl-substituierten Monomere **91** und **92** eingegangen.

4.5.1 Ethylhexyl-substituiertes *o*-PPV *poly-90*

Zur Synthese des Ethylhexyl-substituierten *o*-PPVs *poly-90* wurde zunächst das Monomer 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2-ethylhexyl)benzol **90** in zwei Stufen

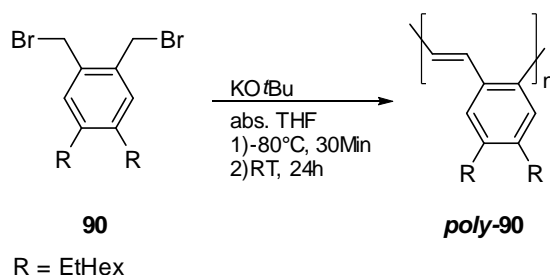
ausgehend von 1,2-Dichlorbenzol **93** mit einer Gesamtausbeute von 26% synthetisiert (Schema 4.15).



Schema 4.15: Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2-ethylhexyl)benzol **90** ausgehend von 1,2-Dichlorbenzol **93**.

In der ersten Stufe wurde das 1,2-Dichlorbenzol **93** mit dem Grignard-Reagenz **94**, das zuvor aus dem 2-Ethylhexylbromid und Magnesium synthetisiert wurde, in einer KUMADA-Kreuzkupplung mit einer sehr guten Ausbeute von 90% zu 1,2-Bis(2-ethylhexyl)benzol **95** umgesetzt. Anschließend erfolgte die Brommethylierung zum Monomer **90**. Dazu musste die Reaktionslösung mehrere Tage bei hoher Temperatur gerührt werden, da vor allem die zweite elektrophile aromatische Substitution am Elektronen-armen Aromaten sehr langsam erfolgte. Dies erklärt auch die relativ geringe Ausbeute des Monomers **90** von nur 29%. Seine Identität und hierbei vor allem die Konstitution konnte NMR-spektroskopisch anhand der 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, HSQC und HMBC) und mithilfe der Massenspektrometrie zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Im nächsten Schritt wurde das Monomer **90** zunächst unter den für das Ethylhexyloxy-substituierten *o*-PPV **poly-43** optimierten Bedingungen ($c_M = 0.24$ mol/L, $c_B = 3.12$ mol/L, Basenzugabe bei -80°C und Erwärmen auf Raumtemperatur) in einer GILCH-Polymerisation zum entsprechenden *o*-PPV **poly-90** umgesetzt (Schema 4.16).



Schema 4.16: GILCH-Polymerisation des Ethylhexyl-substituierten Monomers **90** zum *o*-PPV **poly-90**.

Das isolierte Polymerisat wurde NMR-spektroskopisch als **poly-90** bestimmt. Jedoch wurde nur eine sehr niedrige Polymerausbeute von 18% erhalten. Zusätzlich zeigte das GPC-Chromatogramm eine bimodale Molmassenverteilung mit hohem Anteil an niedermolekularem Produkt (siehe Abbildung 4.42). Da, wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, die Monomer-Konzentration den stärksten Einfluss auf Polymerausbeute und Molekulargewichte ausübt, wurde im nächsten Schritt die Monomer-Konzentration sukzessive erhöht und die entsprechenden Polymere hinsichtlich der Molmassenverteilung und Ausbeute untersucht. Eine Auflistung der Versuche zur Variation der Monomer-Konzentration (c_M) samt Polymerausbeuten (X) und erzielten Molmassen mit ihren Verteilungen (M_n , M_w , PDI) ist in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Tabelle 4.10: Polymerausbeute (X) und Molmassen von **poly-90** in Abhängigkeit der Monomer-Konzentration (c_M).

#	c_M [mol/L]	X [%] ^a	M_n [g/mol] ^b	M_w [g/mol] ^b	PDI ^b
1	0.24	18	1 600	38 500	23.6
2	0.50	22	2 300	15 300	6.7
3	2.00	48	2 000	16 600	8.2
4	5.00	36	1 700	15 600	9.0

^aPolymerausbeute (X) wurde über $n_{Wdh-Einheit}/n_{Monomer}$ berechnet; ^b gegen PS-Standard

In Abbildung 4.42 sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme dargestellt.

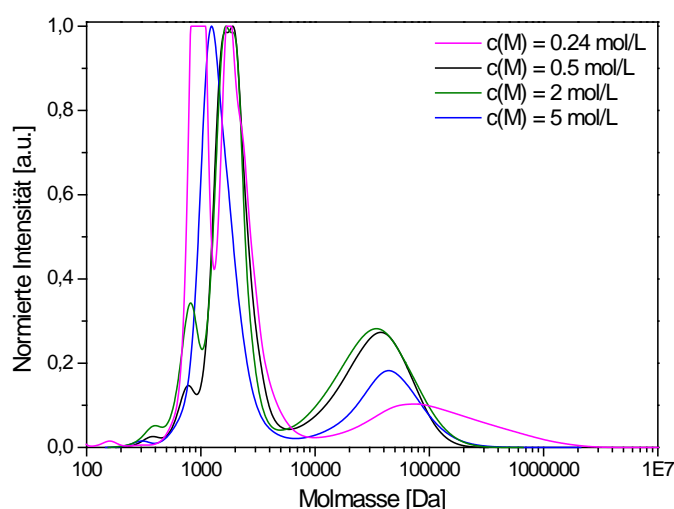


Abbildung 4.42: GPC-Chromatogramme von α -PPV **poly-90** bei unterschiedlichen Monomer-Konzentrationen (c_M).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute mit zunehmender Monomer-Konzentration ($c_M > 0.24 \text{ mol/L}$; #1, #2, #3) deutlich auf ein Maximum von 48% hin gesteigert wird. Eine weitere Erhöhung der Monomer-Konzentration ($c_M = 5.00 \text{ mol/L}$; #4) aber führte zu einer Abnahme der Polymerausbeute. Dies könnte mit der Inhomogenität der Reaktionslösung zusammenhängen, da es in der sehr konzentrierten Monomer-Lösung (#4) – im Gegensatz zu den Versuchen mit niedrigerer Konzentration (#1, #2, #3) – bei -80°C bereits zur Ausfällung des Monomers gekommen ist. Hieraus resultiert eine schlechte Durchmischung und eine geringere effektiv der Reaktion zugängliche Monomer-Konzentration. Des Weiteren könnte aber auch eine unzureichende Löslichkeit des Polymers im Laufe der Polymerisation eine Rolle spielen. Damit kann für das Ethylhexyl-substituierte Monomer **87** die Konzentration von $c_M = 2.00 \text{ mol/L}$ (#3) als optimal angesehen werden.

Hinsichtlich der Molmassen (gegen PS-Kalibrierung) wurden unabhängig von der Monomer-Konzentration stets bimodale Molmassenverteilungen mit einem hohen Anteil im niedermolekularen Bereich (500-7000 g/mol) erhalten. Zur Untersuchung des hochmolekularen *poly-90* wurde das Polymer fraktionierend gefällt und die hochmolekulare erste Polymer-Fraktion mit der Gesamtprobe verglichen. In Abbildung 4.43 sind die $^1\text{H-NMR}$ Spektren sowie die GPC-Chromatogramme des isolierten Polymers und der 1. Fraktion gegenübergestellt.

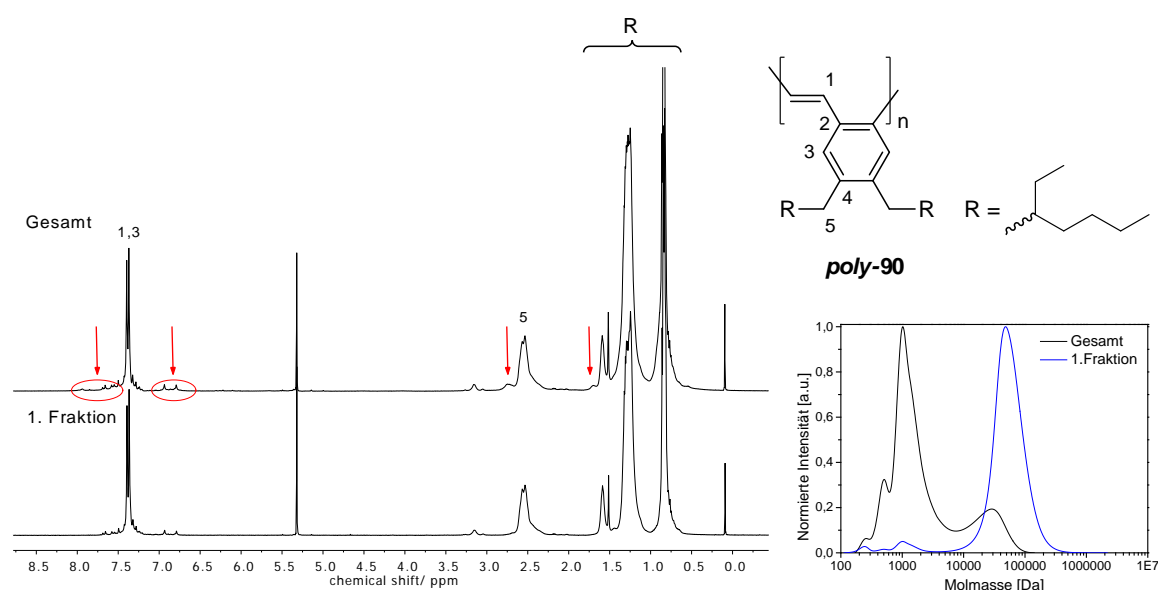


Abbildung 4.43: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren (links; 500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) und GPC-Chromatogramme (rechts) von *poly-90* des gesamten Molmassenbereichs und der hochmolekularen 1. Fraktion.

Die Gegenüberstellung der GPC-Chromatogramme zeigt, dass es gelang, mithilfe der fraktionierenden Fällung fast ausschließlich den hochmolekularen Anteil des *poly-90* ($M_w = 65\,300\text{ g/mol}$, $PDI = 1.26$) zu isolieren.

Die ^1H -NMR Spektren der entsprechenden Polymer-Proben zeigten jedoch nur geringe Unterschiede, die mit roten Pfeilen gekennzeichnet sind. So nimmt beispielsweise die Signalintensität von Signalen im Tieffeld bei 6.7-7.0 ppm sowie bei 7.5-8.0 ppm etwas ab und zwei relativ breite Signale im Hochfeld bei 1.7 ppm und 2.7 ppm, die den Seitenketten zugeordnet werden, sind nicht mehr vorhanden. Die Stoffmengenanteile dieser Signale stehen jedoch, verglichen mit dem Anteil im GPC-Chromatogramm, in keinem Verhältnis zueinander. Damit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der niedermolekularen Fraktion überwiegend um cyclische Oligomere des *poly-90* handelt, die ein nahezu identisches Spektrenmuster wie das hochmolekulare *poly-90* aufweisen.

Die ermittelten Molmassen sollten jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da diese stets gegen PS-Standards kalibriert wurden. Zur Abschätzung, in wie fern die relativen Molmassen mit den tatsächlichen übereinstimmen, wurde von der hochmolekularen Fraktion des *poly-90* (Tabelle 4.10 #1; $M_w = 51\,400\text{ g/mol}$, $PDI = 1.41$) über die SEC mit LS-Detektor die absolute gewichtsmittlere Molmasse bestimmt. Das Ergebnis lieferte eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 105\,800\text{ g/mol}$ und ein Brechungsindex-inkrement von $dn/dc = 0.142\text{ ml/g}$ (Vgl. PS: $dn/dc = 0.185\text{ ml/g}$). Damit ist die absolute Molmasse von *poly-90* deutlich höher als die gegen PS-Standard bestimmte relative Molmasse und wird fortlaufend unterbewertet. Dieses Ergebnis wurde auch bei dem Vergleich der ermittelten Molmassen von Ethylhexyloxy-substituierten *o*-PPV *poly-43* erhalten, das einen Brechungsindexinkrement von $dn/dc = 0.0982\text{ ml/g}$ aufweist und sogar hinsichtlich Molmasse noch stärker unterbewertet wird (siehe Kapitel 4.2). Im Hinblick auf die Konformation des *poly-90* kann daraus geschlossen werden, dass die Polymerketten im Vergleich zum PS in THF eine dichtere bzw. kompaktere Konformation annehmen und bei gleichem Molekulargewicht ein deutlich geringeres hydrodynamisches Volumen aufweisen.

Das synthetisierte *o*-PPV *poly-90* wurde auch hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 4.44 zeigt Fotos von *poly-90* in THF bei Tageslicht und unter einer UV-Lampe ($\lambda = 366\text{ nm}$).

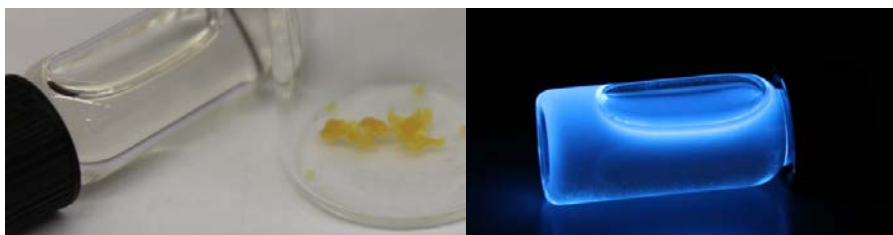


Abbildung 4.44: Fotos von gefälltem *poly-90* und in einer THF-Lösung bei Tageslicht (links) und unter UV-Lampe (366 nm, rechts).

Unter UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ist deutlich zu erkennen, dass das *poly-90* blaues Licht emittiert. Da die Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs türkises Licht emittieren, ist bei *poly-90* tatsächlich eine deutliche Verschiebung der Emissionsfarbe in den blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erkennen. Bezüglich der Löslichkeit konnte für das *poly-90* auch in anderen gängigen Lösungsmitteln, bspw. Toluol, Diethylether, Hexan, Dichlormethan, Chloroform und 1,4-Dioxan, eine sehr gute Löslichkeit festgestellt werden. Dies stellt im Hinblick auf spätere Prozessierung aus Lösungen einen großen Vorteil dar.

Außerdem wurde von *poly-90* ein Absorptions- und Emissionsspektrum in THF aufgenommen (Abbildung 4.45). Zur Untersuchung der Photolumineszenz wurde zunächst aus dem Absorptionsspektrum von *poly-90* die Wellenlänge der zwei langwelligsten Absorptionsbanden ermittelt ($\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) und anschließend als Anregungswellenlängen für die Emissionsmessung eingesetzt. Bei der Anregungswellenlänge von 290 nm konnte hierbei keine Emission detektiert werden, während bei der Anregung mit 360 nm das gezeigte Emissionsspektrum resultiert.

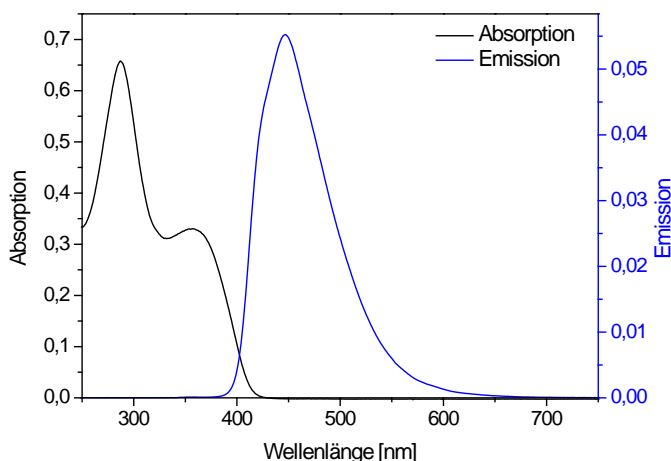


Abbildung 4.45: Absorptions-(schwarz) und Emissionsspektrum (blau) von *poly-90* in THF. Anregungswellenlänge für Emission: 360 nm.

Wie zu sehen ist, zeigt sich ein einzelnes Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{PL,max}} = 447 \text{ nm}$. Damit handelt es sich bei der langwelligen Absorptionsbande um den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems der Phenylen-Vinyleneinheiten. Diese Emissionswellenlänge entspricht einer blauen Farbe mit den CIE-Normkoordinaten (x,y): 0.156, 0.129.

Mithilfe des Absorptionsspektrums kann zudem aus dem Onset-Wert der langwelligsten Absorptionsbande (λ_{abs}) die optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) bestimmt werden. Zusätzlich zu der optischen Bandlücke wurden mithilfe von Cyclovoltammetriemessungen die HOMO/LUMO-Lagen des **poly-90** bestimmt. Die Berechnung der HOMO/LUMO-Lagen erfolgt, wie bereits bei den Alkyloxy-substituierten o-PPVs beschrieben, über die Onset-Potentiale der Oxidation ($E_{\text{onset,ox}}$) bzw. Reduktion ($E_{\text{onset,red}}$), die zuvor auf das Formalpotential von Ferrocen (0.4 V gegen Standard-Calomel-Elektrode (SCE)^[141]) kalibriert wurden. Dabei wurden in oxidativer als auch in reduktiver Richtung auch für das **poly-90** jeweils irreversible Oxidations- bzw. Reduktionswellen erhalten. In Tabelle 4.11 sind nun die ermittelten Onset-Werte der langwelligsten Absorptionsbande (λ_{abs}) samt optischer Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie die Ergebnisse aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung aufgeführt.

Tabelle 4.11: Optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von **poly-90**.

	$\lambda_{\text{abs}} [\text{nm}]$	$\Delta E_{\text{g,abs}} [\text{eV}]^a$	HOMO [eV]	LUMO [eV]	LUMO _{abs} [eV] ^c
poly-90	412	3.02	-5.65	- ^b	-2.63

^a $E_{\text{g}} = h \cdot c / \lambda$; ^b E_{pa} außerhalb des messbaren Potentialbereichs; ^cberechnet über $\Delta E_{\text{g,abs}}$.

Für das **poly-90** wurde über die Absorptionskante (λ_{abs}) eine optische Bandlücke von 3.02 eV erhalten, die um ca. 0.25 eV größer ist als für die Alkyloxy-substituierten o-PPVs ($\Delta E_{\text{g,abs}} = 2.76 \text{ eV}$). Die HOMO-Lage von **poly-90** liegt bei -5.65 eV und ist damit energetisch etwas höher als für die entsprechenden Alkyloxy-o-PPVs (HOMO-Niveau: -5.74 eV). Der LUMO-Wert konnte nicht ermittelt werden, da das Maximum der Reduktionswelle (E_{pa}) außerhalb des messbaren Potentialbereichs lag und somit keine Bestimmung des Onset-Potentials der Reduktion ($E_{\text{onset,red}}$) zuließ. Die LUMO-Lage wurde anschließend über die optische Bandlücke und die ermittelte HOMO-Lage zu -2.63 eV bestimmt. Da die optische Bandlücke im Vergleich zu der über die Cyclovoltammetrie berechneten elektronischen Bandlücke (ΔE_{g}), wie in Kapitel 4.2 erläutert, für o-PPVs stets kleinere Werte liefert, liegt auch der auf diesem Weg

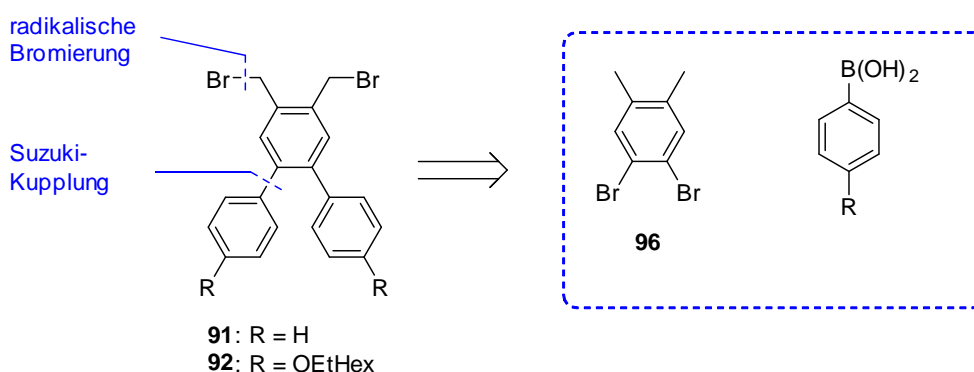
berechnete LUMO-Wert energetisch niedriger. So ist dieser Wert kleiner als die LUMO-Werte für die Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs (LUMO \sim -2.2 eV), obwohl die blaue Emissionsfarbe auf einen größeren HOMO/LUMO-Abstand bei **poly-90** hinweist. Daher müsste die LUMO-Lage von **poly-90** energetisch höher als -2.2 eV liegen.

Damit wurde gezeigt, dass durch die *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten und den Einsatz von Alkyl-substituierten *o*-PPVs eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge in den blauen Bereich erreicht werden kann.

Im folgenden Unterkapitel sollte nun überprüft werden, ob der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Aryl-Substituenten am Aromaten einen ähnlichen Effekt auf die optischen und elektronischen Eigenschaften ausübt oder den Effekt sogar noch verstärkt.

4.5.2 Aryl-Substituenten

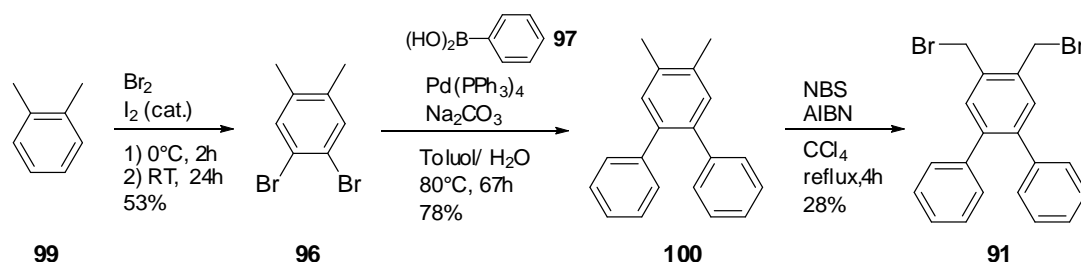
Zur Synthese der Aryl-substituierten *o*-PPVs wurden zunächst die Monomere **91** und **92** synthetisiert. Dabei fiel die Wahl auf ein Phenyl-substituiertes Monomer **91** und auf das Monomer **92**, welches am Aryl-Substituenten eine löslichkeitsvermittelnde Ethylhexyloxy-Gruppe aufweist. In Schema 4.17 ist die allgemeine retrosynthetische Zerlegung der Monomerstrukturen gezeigt.



Schema 4.17: Allgemeine Retrosynthese zu den Monomeren **91** und **92**.

Demnach lassen sich die Monomere **91** und **92** über eine SUZUKI-Kreuzkupplung aus dem 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96** und der Boronsäure **97** bzw. **98** und anschließender radikalischer Bromierung der Methylengruppen herstellen. Die

Synthese des Monomeren **91** erfolgte in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 12% (Schema 4.18).

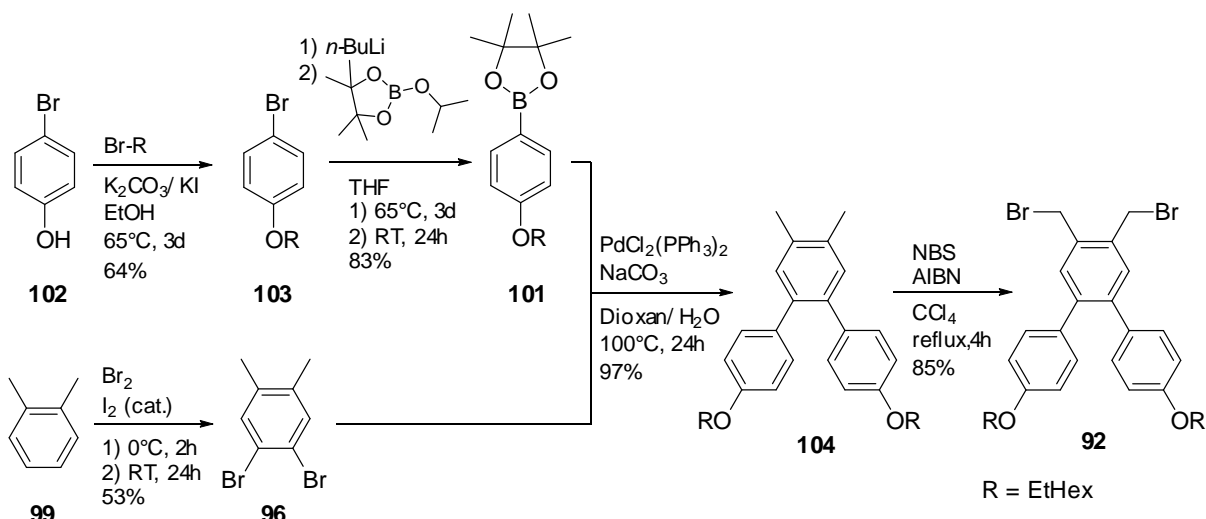


Schema 4.18: Synthese des Monomeren **91**.

Zunächst erfolgte die Bromierung von *o*-Xylol **99** nach einer in der Literatur^[151] beschriebenen Prozedur und lieferte 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96** in moderater Ausbeute von 53%. Dieses wurde anschließend in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[152] in einer SUZUKI-Kupplung mit der kommerziell erhältlichen Phenylboronsäure **97** unter Palladium-Katalyse zu dem *o*-Terphenyl-Derivat **100** in guten Ausbeute von 78% umgesetzt.

Im letzten Schritt erfolgte die radikalische Bromierung von **100** mit NBS/AIBN in Tetrachlormethan nach einem der Literatur^[126] entnommenen Prozedere, welches das Monomer **91** in einer Ausbeute von 28% lieferte. Die relativ niedrige Ausbeute der letzten Stufe der Monomersynthese ist auf mögliche mehrfach bromierte Nebenprodukte und Verluste bei dem Aufreinigungsschritt zurück zu führen. Das Monomer **91** und alle Zwischenstufen wurden NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen.

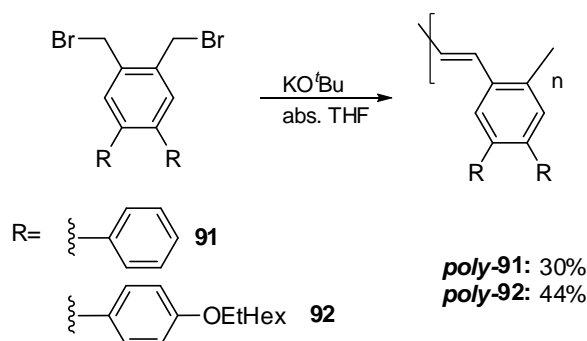
Die Synthese des Monomers **92** ist in Schema 4.19 gezeigt. Diese erfolgte in fünf Stufen und lieferte **92** mit einer Gesamtausbeute von 23%. Hierzu wurde zunächst anstelle der entsprechenden Phenylboronsäure der Boronsäureester **101** synthetisiert, da dieser vor allem bei dem Aufreinigungsschritt mittels Säulenchromatographie gegenüber der freien Boronsäure eine höhere Stabilität aufweist. Der Pinacolboronsäureester **101** wurde in zwei Stufen in einer guten Gesamtausbeute von 53% ausgehend von 4-Bromphenol **102** synthetisiert, welches zunächst über eine WILLIAMSON-Ethersynthese zu 1-Brom-4-(2-ethylhexyloxy)benzol **103** umgesetzt wurde.



Schema 4.19: Synthese des Monomeren **92**.

Anschließend wurde der Boronsäureester **101** mit dem Dibrombenzol-Derivat **93** in einer SUZUKI-Kupplung mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid, das unter den Reaktionsbedingungen *in-situ* zu der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies reagiert, in einer sehr guten Ausbeute von 97% nach Literaturvorschrift^[153] zum *o*-Terphenyl-Derivat **104** umgesetzt. Im letzten Schritt erfolgte, analog der für Monomer **91** beschriebenen Prozedur, die radikalische Bromierung zum Monomer **92**, die in diesem Fall jedoch eine deutlich höhere Ausbeute von 85% lieferte. Das Monomer **92** und alle Zwischenprodukte konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im nächsten Schritt wurden die Monomere **91** und **92** unter den für das Ethylhexyloxy-substituierte *o*-PPV **poly-43** ermittelten optimierten GILCH-Bedingungen ($c_M = 0.24$ mol/L, $c_B = 3.12$ mol/L, Basenzugabe bei -80°C und Erwärmen auf Raumtemperatur) zu den entsprechenden *o*-PPVs **poly-91** bzw. **poly-92** umgesetzt (Schema 4.20).



Schema 4.20: GILCH-Polymerisation der Aryl-substituierten Monomere **91** und **92**.

Bei beiden Versuchen wurde das Polymer als feines Pulver in einer Ausbeute von 30% (*poly-91*) bzw. 44% (*poly-92*) isoliert. Das *poly-91* war anschließend jedoch, wie bereits anhand der Struktur zu vermuten ist, in gängigen Lösungsmitteln wie beispielsweise THF, Toluol, Chloroform und Dichlormethan nur schwer löslich. Zur Charakterisierung mittels NMR und GPC wurde der unlösliche Feststoff abfiltriert. In Abbildung 4.46 sind die ^1H -NMR Spektren vom Monomer **91** und Monomer **92** sowie die Spektren der entsprechenden Polymere gezeigt.

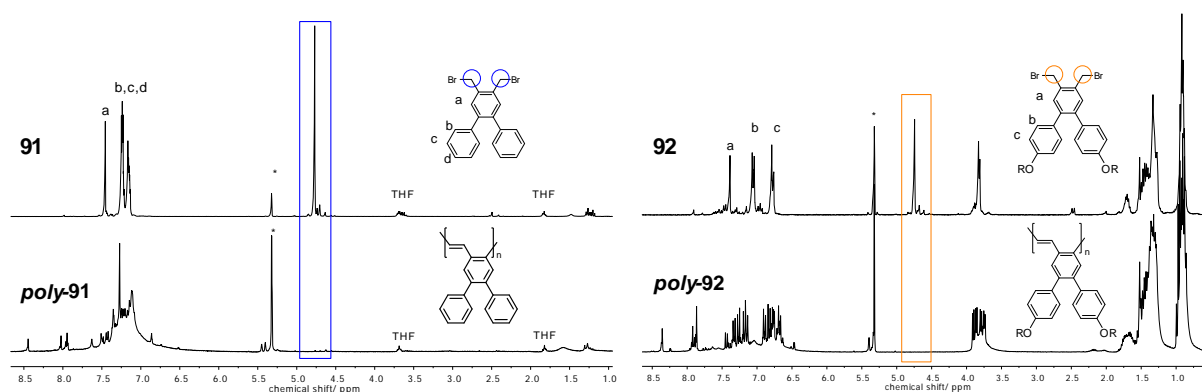


Abbildung 4.46: ^1H -NMR Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2(*)$) der Aryl-substituierten Monomere und Polymere: **91** und *poly-91* (links); **92** und *poly-92* (rechts).

Wie anhand der NMR-Spektren zu sehen ist, führte die GILCH-Polymerisation der Monomere **91** und **92** prinzipiell zum Erfolg, da weder in *poly-91* noch in *poly-92* verbliebene Signale der BrCH_2 -Gruppe vorhanden sind (gekennzeichnet in orange und blau). Es wurden außerdem Signalmuster erhalten, die den für die entsprechenden *o*-PPVs erwarteten Spektren entsprechen. Auffällig ist jedoch, dass bei den Polymerspektren relativ viele vergleichsweise scharfe Signale erhalten wurden und Tieffeldsignale im Bereich von 8.0-8.5 ppm auftauchen, die eventuell von den Endgruppen (z.B. benzyliche Aldehyd-Endgruppe) stammen. Dies deutet auf viele relativ kurze Polymerketten hin bzw. auf eine eher breite Molmassenverteilung mit einem hohen niedermolekularen Anteil. Diese Vermutung wird durch die in Abbildung 4.47 gezeigten GPC-Chromatogramme bestätigt.

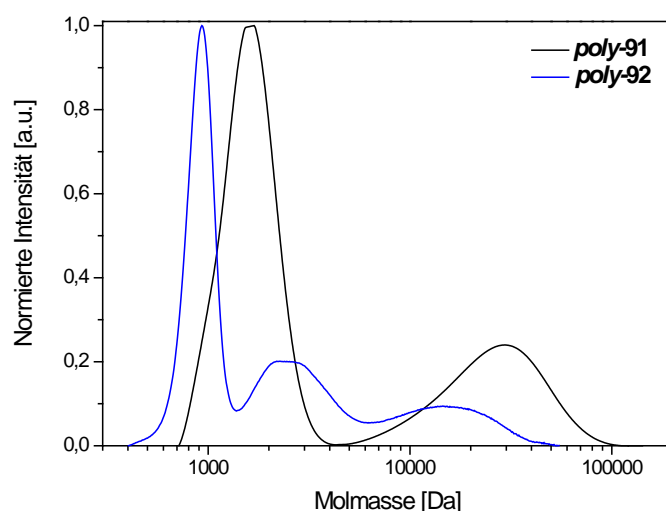


Abbildung 4.47: GPC-Chromatogramme von *poly-91* und *poly-92*.

So weist der lösliche Anteil des *poly-91* eine bimodale Verteilung und das *poly-92* sogar eine trimodale Verteilung auf, mit einem großen Anteil an Oligomeren mit $M < 5000$ g/mol. Womöglich handelt es sich dabei um cyclische Oligomere von *poly-91* bzw. *poly-92*, die im Laufe der Polymerisation durch Rekombination der aktiven Kettenenden entstehen. Die ermittelten mittleren Molmassen der gesamten Verteilung und des hochmolekularen Anteils sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Tabelle 4.12: GPC-Ergebnisse von *poly-91* und *poly-92*.

Polymer	M_n [g/mol] ^a	M_w [g/mol] ^a	PDI ^a
<i>poly-91</i> (gesamt)	2 100	10 000	4.77
<i>poly-91</i> (hochmolekular)	22 000	29 500	1.33
<i>poly-92</i> (gesamt)	1 400	3 700	2.65
<i>poly-92</i> (hochmolekular)	11 100	18 700	1.68

^a gegen PS-Standard

Wie anhand der GPC-Ergebnisse ersichtlich ist, werden für den hochmolekularen Anteil des *poly-91* höhere mittlere Molmassen und damit ein deutlich höherer Polymerisationsgrad erhalten als für *poly-92* ($P_n(\text{poly-91}) = 86$ im Vergleich zu $P_n(\text{poly-92}) = 22$). Dies zeigt, dass die sterische Hinderung während der Polymerisation bei *poly-92* deutlich höher ist und zu kurzkettingen Polymeren führt.

Zur Isolierung des hochmolekularen Anteils wurden auch diese Polymere fraktionierend gefällt. Dies führte bei **poly-91** jedoch nicht zum Erfolg, da der unlösliche Anteil des Polymers als sehr feines Pulver ausfiel und anschließend nicht von dem gelösten Teil abgetrennt werden konnte. Dagegen konnte bei **poly-92** der hochmolekulare Anteil isoliert und das *o*-PPV **poly-92** mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden. In Abbildung 4.48 ist das GPC-Chromatogramm des hochmolekularen *o*-PPVs mit dem ^1H -NMR-Spektrum gezeigt.

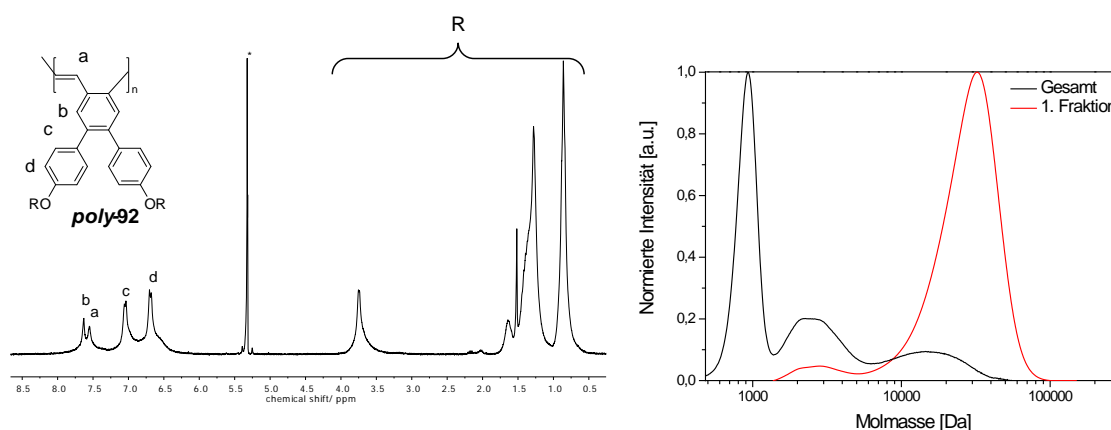


Abbildung 4.48: Rechts: GPC-Chromatogramme der gesamten aus der Synthese resultierenden Molmassenverteilung des **poly-92** und der ersten, höchstmolekularen Fraktion. Links: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) dieser Fraktion samt der Signalzuordnung.

Die Aryl-substituierten *o*-PPVs **poly-91** und **poly-92** wurden im nächsten Schritt hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 4.49 zeigt Fotos von **poly-91** und **poly-92** in THF bei Tageslicht und unter einer UV-Lampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) sowie die entsprechenden Absorptionsspektren in THF.

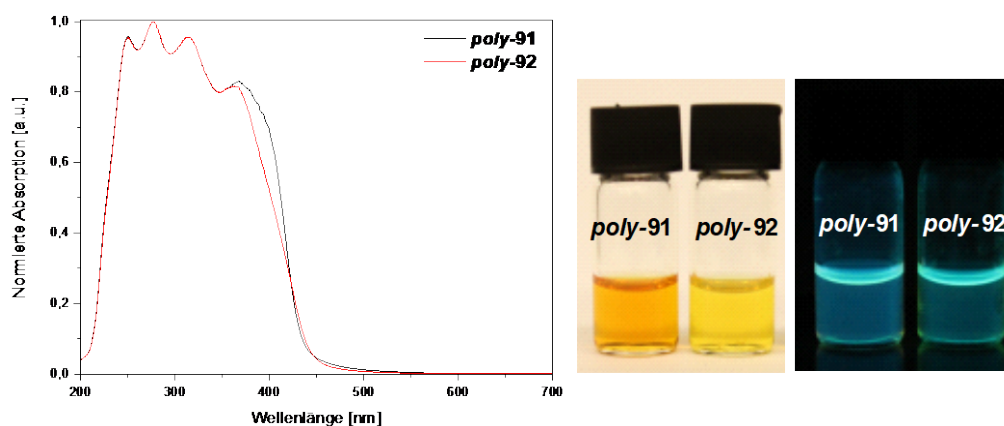


Abbildung 4.49: Absorptionsspektren (links) und Fotos (rechts) von **poly-91** und **poly-92** gelöst in THF bei Tageslicht und unter UV-Lampe (366 nm).

Unter UV-Licht ist zu erkennen, dass beide Polymere Licht im blaugrünen Bereich emittieren, wobei in Bezug auf die Emissionsfarbe und die Absorptionsbanden zwischen den Polymeren nur ein geringer Unterschied zu erkennen ist. Für **poly-91** wurde eine Absorptionskante von $\lambda_{\text{abs}} = 438 \text{ nm}$ und für **poly-92** $\lambda_{\text{abs}} = 445 \text{ nm}$ ermittelt. So wurde für die Aryl-substituierten o-PPVs im Vergleich zu den Alkyloxy-substituierten o-PPVs ($\lambda_{\text{abs}} \sim 450 \text{ nm}$, siehe Tabelle 4.7) eine hypsochrome Verschiebung von ca. 10 nm erhalten, die jedoch im Vergleich zu dem Alkylsubstituierten o-PPV **poly-90** ($\lambda_{\text{abs}} = 412 \text{ nm}$, siehe Tabelle 4.11) deutlich geringer ausfällt.

Anschließend wurden die Polymere mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Hierbei konnte von **poly-91** kein Polymerfilm auf der Arbeitselektrode dargestellt werden, da sich das Polymer als feines Pulver abgeschieden hatte, welches beim Eintauchen in die Elektrolytlösung von der Elektrode gespült wird. Aus diesem Grund konnte für das **poly-91** lediglich die optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) bestimmt werden. Für das **poly-92** konnten dagegen die HOMO/LUMO-Lagen mittels Cyclovoltammetriemessung ermittelt werden. Die Berechnung erfolgte, wie bereits beschrieben, über die Onset-Potentiale der Oxidation ($E_{\text{onset,ox}}$) bzw. Reduktion ($E_{\text{onset,red}}$), die zuvor auf das Formalpotential von Ferrocen (0.4 V gegen Standard-Calomel-Elektrode (SCE)^[141]) kalibriert wurden. Dabei wurden auch für das **poly-92** in oxidativer sowie in reduktiver Richtung jeweils irreversible Oxidations- bzw. Reduktionswellen erhalten. In Tabelle 4.13 sind die ermittelten Onset-Werte der langwelligsten Absorptionsbande (λ_{abs}) samt optischer Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie die Ergebnisse aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung aufgeführt.

Tabelle 4.13: Optische Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}}$) sowie HOMO/LUMO-Niveaus von **poly-91** und **poly-92**.

	$\lambda_{\text{abs}} [\text{nm}]$	$\Delta E_{\text{g,abs}}^{\text{a}} [\text{eV}]^{\text{a}}$	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta E_{\text{g}} [\text{eV}]$
poly-91	438	2.83	– ^b	– ^b	– ^b
poly-92	445	2.79	-5.75	-2.53	3.22

^a $E_{\text{g}} = h \cdot c / \lambda$; ^b konnte aufgrund schlechter Filmbildungseigenschaften nicht ermittelt werden.

Für das **poly-91** wurde über die Absorptionskante (λ_{abs}) eine optische Bandlücke von 2.83 eV erhalten und für **poly-92** eine optische Bandlücke von 2.79 eV. Beide liegen somit im Bereich der für die Alkyloxy-substituierten o-PPVs ermittelten Bandlücke ($\Delta E_{\text{g,abs}} = 2.8 \text{ eV}$). Auch die mittels Cyclovoltammetrie ermittelten HOMO/LUMO-

Lagen von ***poly-92*** liegen in dem für die Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs gemessenen energetischen Bereich. Somit wird durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller aromatischer Substituenten im Gegensatz zu den *p*-PPVs bei *o*-PPVs keine signifikante Verkürzung der effektiven Konjugationslänge und damit kein ausgeprägter hypsochromer Effekt erzielt.

4.5.3 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die GILCH-Polymerisation von Alkyl- und Aryl-substituierten *o*-PPVs zum Erfolg führt, wobei jedoch stets Polymere mit bi- bzw. trimodaler Molmassenverteilung und hohem Anteil an niedermolekularen cyclischen Oligomeren erhalten werden. Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften konnte für das Alkyl-substituierte *o*-PPV ***poly-90*** eine signifikante hypsochrome Verschiebung in den blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums erzielt werden. Für die synthetisierten Aryl-substituierten *o*-PPVs konnte dagegen keine signifikante hypsochrome Verschiebung beobachtet werden. Die sterische Repulsion der Aryl-Substituenten hatte lediglich einen negativen Effekt auf die erzielten Molekulargewichte. Dies kann unter anderem auf die Position der Aryl-Substituenten zurückgeführt werden, die sich durch die erzwungene Torsion aus der gemeinsamen Ebene herausdrehen und damit die Anlagerung vom weiteren Monomer erschweren. Außerdem erscheint anhand einer Mesomerie-Betrachtung die Reaktivität der Radikale durch eine zusätzliche Stabilisierung der Aryl-Substituenten herabgesetzt. Damit kann an dieser Stelle resümiert werden, dass es sich bei den Alkyl-substituierten *o*-PPVs um attraktive Kandidaten für den Einsatz als blaue Emitter-Materialien handelt.

4.6 Organische Leuchtdioden

In den vorangegangenen Kapiteln lag der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung der Polymere sowie auf der Untersuchung des Polymerisationsmechanismus. Dabei konnte unter Anderem gezeigt werden, dass mit der *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge im Vergleich zum *para*-Pendant einhergeht. Im nächsten Schritt konnte durch

entsprechendes Monomer-Design (Substitution der lateral gebundenen Alkyloxy-Seitenketten durch weniger elektronenreiche Alkyl-Seitenketten) die Emissionswellenlänge der *o*-PPVs weiter in den blauen Bereich verschoben werden. Dies macht die Polymerklasse besonders attraktiv für den Einsatz als Emitter-Material in OLEDs. Folglich sollen nun die ersten Untersuchungen der synthetisierten *o*-PPVs in OLEDs vorgestellt werden.

Die Leuchtdioden wurden in Kooperation mit PD Dr. Christian Melzer von der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und dem InnovationLab (iL) in Heidelberg unter Reinraumatmosfera (2017 erreichte Reinraumklasse (nach ISO-14644-1): ISO-6) angefertigt und getestet. Für die ersten Untersuchungen wurden Leuchtdioden mit einer organischen Funktionsschicht - dem PPV - verwendet. In Abbildung 4.50 sind die zwei untersuchten *o*-PPVs **poly-43**, **poly-90** sowie das Literatur-bekannte *p*-PPV **poly-105** dargestellt, welches in einem Kontrollversuch ebenso untersucht wurde.

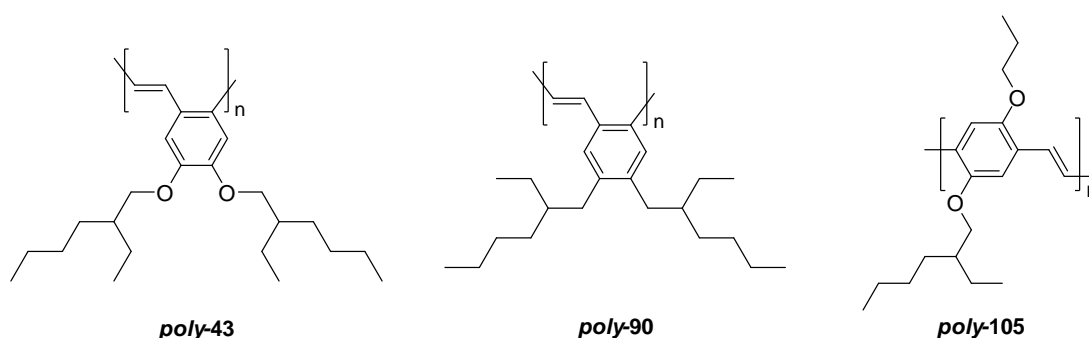


Abbildung 4.50: *o*-PPVs **poly-43** und **poly-90** sowie *p*-PPV **poly-105**, welche in organischen Leuchtdioden untersucht wurden.

Um mögliche Defektstrukturen im Polymer zu minimieren, wurde bei der Synthese aller in OLEDs untersuchten PPVs die Reaktionszeit auf vier Tage ausgedehnt. Bei *para*-PPVs zeigte sich, dass durch lange Reaktionszeiten vor allem der Anteil der Halogen-Defekte im Polymer herabsetzt und dadurch die Lebensdauer der OLED signifikant erhöht wird.^[117] Weiterhin wurde in einem zusätzlichen Experiment das **poly-43** synthetisiert, welches vier Tage bei 45°C gerührt wurde. Die Polymere wurden anschließend in organische Leuchtdioden nach dem im Kapitel 6.7 beschriebenen Protokoll verbaut und im Hinblick auf die Strom-Spannungs-Kennlinie, Leuchtdichte und Lumineszenz-Effizienz untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

4.6.1 Charakterisierung der mit *o*-PPVs *poly*-43 und *poly*-90 hergestellten OLEDs

Zur Charakterisierung der *o*-PPVs *poly*-43 und *poly*-90 wurde auf die ITO-Glassubstrate zunächst eine ca. 25 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht aufgetragen. Auf diese elektrische Ausgleichsschicht wurde darauffolgend eine für das *poly*-43 60 nm und für das *poly*-90 100 nm dicke *o*-PPV-Schicht mittels *Spin coating* aufgebracht. Als Kathode wurde aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit und der relativ guten Übereinstimmung mit den LUMO-Energieniveaus der *o*-PPVs Calcium ($\Phi_w(\text{Ca})=2.9$ eV) gewählt. Hierzu wurde im Hochvakuum (bei 10^{-6} bis 10^{-8} mbar) eine Calcium-Schicht (10 nm) aufgedampft. Zum Schutz dieser Schicht wurde anschließend eine 100 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft. Da die Basischarakterisierung der so hergestellten OLEDs direkt in der Glovebox stattfand, wurden die Dioden nicht verkapselt und direkt nach dem Aufdampfverfahren untersucht. In Abbildung 4.51 sind die aufgezeichneten Strom-Spannungs-Licht-Kurven (engl.: *light-current-voltage*, LIV) von *poly*-43 und *poly*-90 gezeigt.

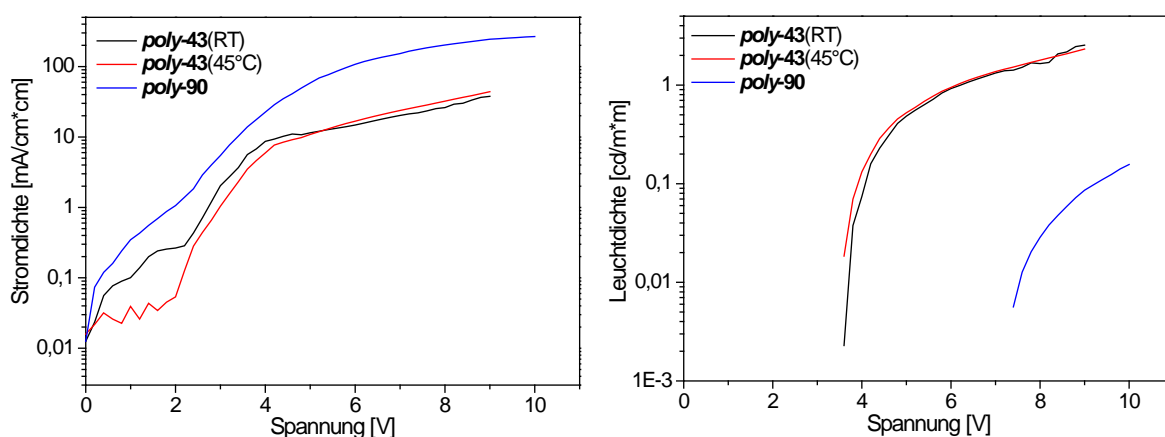


Abbildung 4.51: Vergleich der LIV-Kurven der hergestellten OLEDs mit *poly*-43, welches vier Tage bei RT (RT) bzw. bei 45°C (45°C) gerührt wurde, und *poly*-90.

Bei allen untersuchten *o*-PPVs konnte durch Anlegen einer hinreichend hohen Spannung eine Leuchtdichte gemessen werden. Damit wurde erstmals gezeigt, dass *o*-PPVs prinzipiell in der Lage sind, Licht in einer Diode auszusenden. Die Leistungsfähigkeit der untersuchten *o*-PPVs ist jedoch nur gering, was sich in der hohen Stromdichte und der hierzu vergleichsweise niedrigen Leuchtdichte (max. 2.5 cd/m²) äußert. Hierbei ergeben sich auch deutliche Unterschiede zwischen *poly*-43 und

poly-90. Die Dioden mit **poly-43** als Emitter-Material beginnen ab einer angelegten Spannung von 3.6 V zu leuchten. Diese Spannung wird als Einschaltspannung bezeichnet. Mit zunehmender Spannung wird bei 9 V eine Leuchtdichte von 2.5 cd/m² erreicht. Dabei treten keine signifikanten Unterschiede zwischen dem *o*-PPV **poly-43**, welches vier Tage bei RT gerührt wurde, und dem **poly-43**, welches vier Tage bei 45°C gerührt wurde, auf. Somit wurde für nachfolgende Untersuchungen lediglich das **poly-43**, welches bei RT synthetisiert wurde, in Dioden eingesetzt und untersucht.

Die Diode mit **poly-90** verfügt über eine Einschaltspannung von 7.4 V und die maximal erreichte Leuchtdichte beträgt 0.16 cd/m² bei 10 V. Damit ist die Leuchtdichte der Diode mit **poly-90** um eine Zehnerpotenz kleiner als die mit **poly-43** und besitzt bei gleicher Betriebsspannung (9 V) eine sechsfach höhere Stromdichte (**poly-90**: 237 mA/cm² im Vgl. zu **poly-43**: 40 mA/cm²). Aus dem Verhältnis von Leuchtdichte zu Stromdichte lässt sich zudem die Lumineszenz-Effizienz berechnen. In Abbildung 4.52 ist links die Lumineszenz-Effizienz gegen die angelegte Spannung aufgetragen und rechts ein Foto des untersuchten Substrates mit **poly-43** als Emitter-Material mit vier eingezeichneten Pixeln bzw. Leuchtdioden gezeigt.

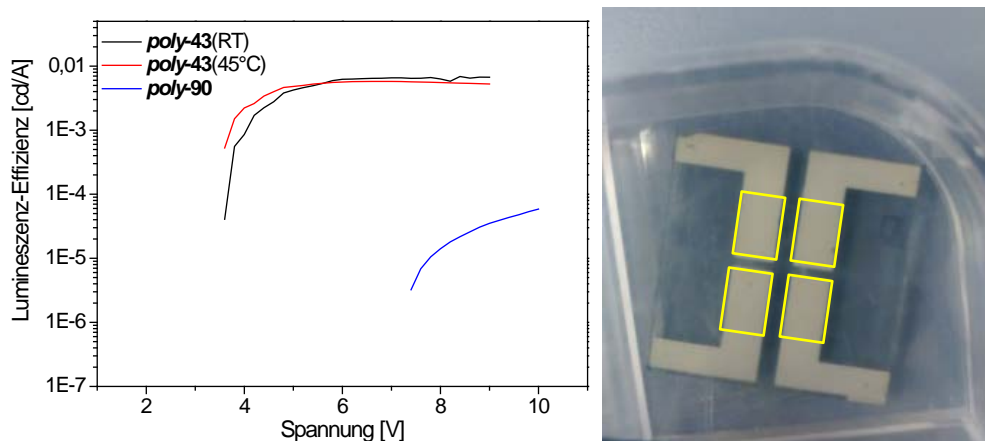


Abbildung 4.52: Lumineszenz-Effizienz der untersuchten OLEDs (links) und ein Foto des Substrates mit **poly-43** als Emitter-Material (rechts) mit in Gelb eingezeichneten 4 Pixeln.

Die Auftragung der Lumineszenz-Effizienz gegen die angelegte Spannung veranschaulicht die sehr geringe Leistungsfähigkeit aller untersuchten Dioden. Außerdem werden die enormen Unterschiede zwischen *o*-PPV **poly-43** und **poly-90** deutlich. Während die Effizienz der Dioden mit **poly-43** bei 6·10⁻³ cd/A (bei 9 V) liegt, beträgt diese bei der Diode mit **poly-90** lediglich 3,6·10⁻⁵ cd/A. Sie ist damit um zwei

Zehnerpotenzen niedriger. Im Vergleich hierzu wurde beispielsweise für das MEH-*p*-PPV **24** von ZHANG *et al.* eine Lumineszenz-Effizienz von 1.65 cd/A erreicht.^[154]

Im nächsten Schritt galt es herauszufinden, worin die schlechte Effizienz der Dioden begründet ist. So konnte bereits visuell festgestellt werden, dass nach dem Aufdampfprozess der Metalle die untersuchten Substrate weiß-matt und nicht metallisch glänzend erscheinen (Abbildung 4.52 rechts), was auf eine hohe Rauigkeit hindeuten. Diese Vermutung wurde bei der Schichtdickenbestimmung am Profilometer bestätigt. Während der Polymerfilm ohne aufgedampfte Metalle lediglich eine geringe Rauigkeit von ± 5 nm aufweist, ist die Oberfläche nach dem Aufdampfprozess deutlich rauer und weist Schwankungen von ± 40 nm auf. Da die Dicke der Calcium-Schicht 10 nm beträgt, ist bei solch hohen Schwankungen der Kontakt zwischen *o*-PPV und Calcium kaum vorhanden und somit die Ladungsträgerinjektion massiv beeinträchtigt. Damit ist die hohe Rauigkeit wahrscheinlich eine der wichtigsten Faktoren für die schlechte Effizienz der untersuchten Dioden.

Zur Erhöhung der Effizienz wurden für weitere Untersuchungen folgende Strategien verfolgt: Zum einen sollte die Schichtdicke des PPVs erhöht werden, um mögliche elektrodennahen Ladungs-Quenching-Prozesse zu verringern. Zum anderen sollte ein anderes Kathodenmaterial gewählt werden, um mögliche Reaktionen von *o*-PPV mit Calcium als Ursache der Rauigkeit und schlechten Effizienz auszuschließen. Neben dem Kathodenmaterial sollten zudem OLEDs mit einer zusätzlichen Lochblockschicht untersucht werden. Durch diese zusätzliche Schicht zwischen *o*-PPV und Kathode könnten nicht nur mögliche Reaktionen an der Kontaktfläche zwischen den beiden Materialien als Ursache für die schlechte Effizienz ausgeschlossen werden, sondern zudem der Transport von Löchern zu der Kathode unterbunden werden und damit die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination der Ladungsträger im Emitter-Material - Elektroneninjektion vorausgesetzt - anstelle der Quenching-Prozesse auf der Kathodenseite erhöht werden.

4.6.2 Untersuchungen zur Lumineszenz-Effizienzsteigerung

Zunächst wurde die Dicke der *o*-PPV-Schicht erhöht. Hierzu wurde eine konzentrierte Polymerlösung ($c_P = 30$ mg/mL) in Chlorbenzol angesetzt und die

Drehgeschwindigkeit beim *Spin-coaten* der Lösung variiert (1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm). So konnten für das **poly-43** mittlere Schichtdicken von 186 nm, 148 nm und 136 nm und für das **poly-90** mittlere Schichtdicken von 154 nm, 132 nm und 115 nm realisiert werden. Nach dem Aufdampfen der Metalle (10 nm Ca und 100 nm Al) wurden jedoch erneut unabhängig vom Material und der Schichtdicke matte, raue Oberflächen erhalten. Es zeigten sich erwartungsgemäß keine signifikanten Veränderungen der Lumineszenz-Effizienz (Abbildung 4.53).

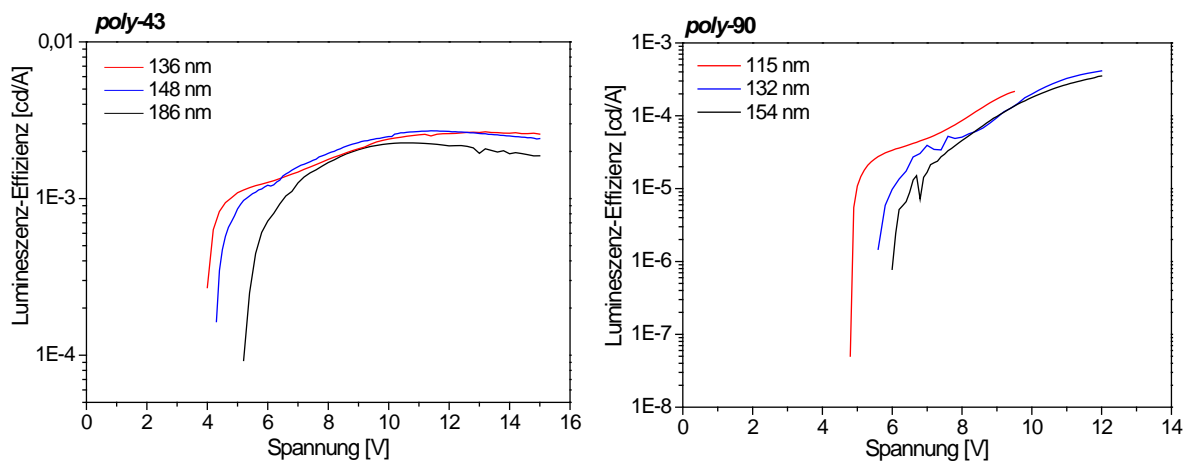


Abbildung 4.53: Lumineszenz-Effizienzen von Dioden mit **poly-43** (links) und **poly-90** (rechts) unterschiedlicher Schichtdicken.

Die Lumineszenz-Effizienz für die Dioden mit **poly-43** liegt bei $2 \cdot 10^{-3}$ cd/A (bei 9 V) und für **poly-90** bei $2 \cdot 10^{-4}$ cd/A. Obwohl die Lumineszenz-Effizienz für **poly-90** im Vergleich zum vorherigen Versuch etwas erhöht wurde, sind die Werte dennoch sehr niedrig. In Abhängigkeit von der Schichtdicke veränderte sich lediglich die Einschaltspannung der Dioden. Dabei zeigt sich der erwartete Trend, dass mit zunehmender Schichtdicke die Einschaltspannung zu höheren Werten verschoben wird. Da mit zunehmender Schichtdicke keine Steigerung der Effizienz erreicht werden konnte und die hergestellten Substrate keine Veränderungen in der Rauigkeit zeigten, wurde im nächsten Versuch das Kathodenmaterial variiert. Hierzu wurde anstelle von Calcium eine 1 nm dünne LiF-Schicht und anschließend eine 100 nm Al-Schicht aufgedampft. Die LiF-Schicht führt dabei zur Bildung einer Dipolschicht, die zu einer Annäherung der Fermi-Niveaus zwischen PPV und Aluminium führt und damit die Elektroneninjektion erleichtert. Die hergestellten Dioden zeigten jedoch erneut weder eine Verbesserung der Rauigkeit noch eine Erhöhung der Elektrolumineszenz. Bei den

Dioden mit **poly-90** wurde zudem bei allen angelegten Spannungen keine Lumineszenz detektiert. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass von der Kathode keine Elektronen in das Material injiziert werden konnten und die Löcher an der Kathode gequencht wurden. Um letzteres zu minimieren, wurde im weiteren Versuch eine 45 nm dicke Lochblockschicht zwischen *o*-PPV und dem Kathodenmaterial (LiF/Al) im Hochvakuum aufgedampft.

Als Lochblockschicht wurde TPBi 5 verwendet. Wie in Abbildung 4.54 anhand der Energieniveau-Diagramme zu sehen ist, eignet sich TPBi 5 aufgrund der deutlich niedrigen Lage des HOMO-Niveaus im Vergleich zum HOMO-Niveau des **poly-43** (A) und **poly-90** (B) sehr gut als Lochblockschicht. Weiterhin ist das LUMO-Niveau von TPBi 5 gut an die Fermi-Energie der Kathode und die LUMO-Niveaus der *o*-PPVs angepasst, sodass injizierte Elektronen sehr gut zum Emitter-Material transportiert werden können.

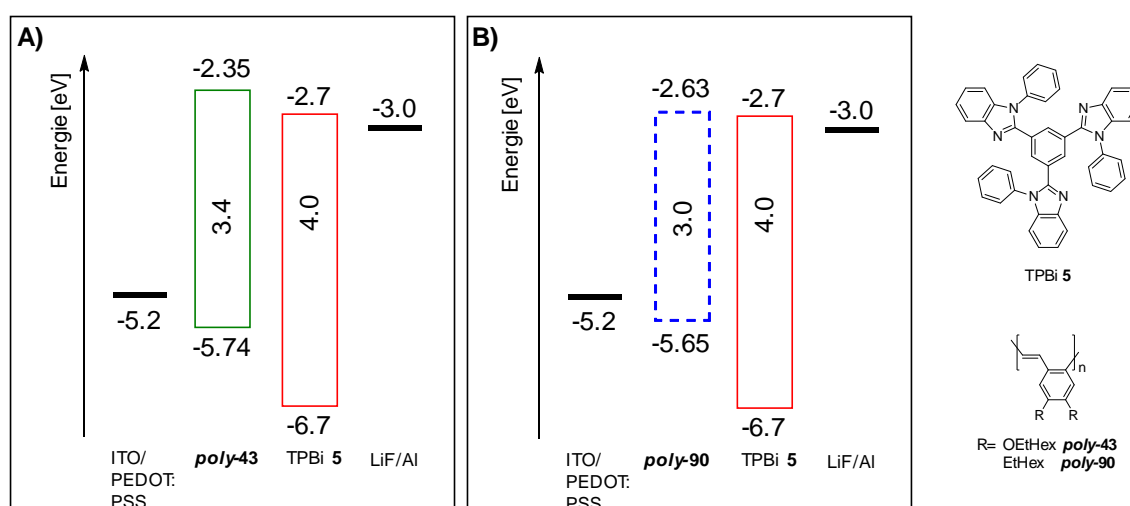


Abbildung 4.54: Energieniveau-Diagramme der hergestellten OLED-Architekturen mit **poly-43** (A) und mit **poly-90** (B) als Emitter-Material.

Die Oberfläche der hergestellten OLEDs erschien nach dem Aufdampfverfahren rein visuell nicht ganz so matt wie bei den Dioden ohne TPBi 5. Dies wurde durch die Schichtdickenmessung mit dem Profilometer bestätigt. So zeigte sich eine etwas geringere Rauigkeit, die jedoch mit ca. ± 30 nm immer noch relativ hoch ist. In Abbildung 4.55 sind die Lumineszenz-Effizienzen der Dioden mit **poly-43** und **poly-90** als Emitter-Material und TPBi 5 als Lochblockschicht gezeigt und den Dioden ohne TPBi 5 mit LiF/Al bzw. Ca gegenübergestellt.

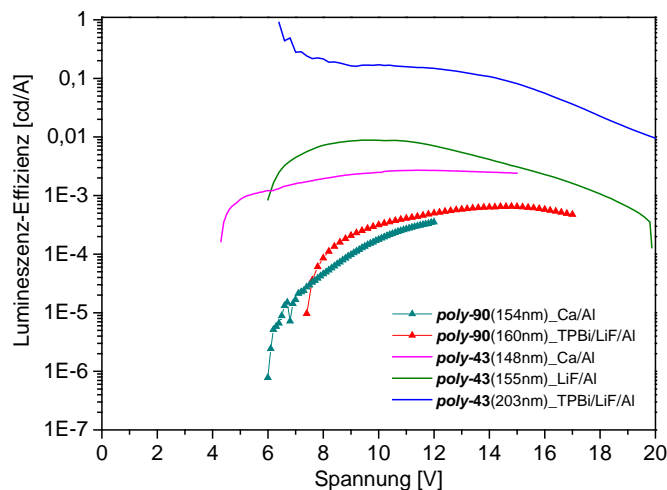


Abbildung 4.55: Vergleich der Lumineszenz-Effizienzen der hergestellten Dioden mit unterschiedlichen *o*-PPVs (*poly-43* und *poly-90*), Kathodenmaterialien und TPBi **5** als Lochblockschicht.

Mit TPBi **5** als Lochblockschicht konnte für die Dioden mit *poly-43* eine signifikante Erhöhung der Lumineszenz-Effizienzen von $2 \cdot 10^{-3}$ cd/A mit Ca/Al und $9 \cdot 10^{-3}$ cd/A mit LiF/Al auf 0.17 cd/A mit TPBi **5** und LiF/Al als Kathodenmaterial (jeweils bei 10 V) erzielt werden. Bei den Dioden mit *poly-90* als Emitter-Material fielen die Unterschiede weniger deutlich aus. Dennoch hat sich die Lumineszenz-Effizienz auch hier fast verdoppelt: $3.5 \cdot 10^{-3}$ cd/A mit TPBi **5** und LiF/Al im Vergleich zu $1.84 \cdot 10^{-4}$ cd/A mit Ca/Al (jeweils bei 10 V). Obwohl signifikante Steigerung der Effizienzen erzielt wurden, konnte das Problem der hohen Rauigkeit der Dioden nicht gelöst werden. Eine weitere Erhöhung der Effizienzen könnte somit durch weitere Maßnahmen zur Minimierung der Rauigkeit erzielt werden.

Nachdem in einem Kontrollversuch Dioden mit *p*-PPV *poly-105* (38 nm) und Ca als Kathodenmaterial hergestellt wurden, die eine sehr geringe Rauigkeit von ca. ± 3 nm und eine Lumineszenz-Effizienz von 0.1 cd/A (bei 4 V) aufwiesen, können systematische Fehlerquellen bei der Herstellung der Dioden ausgeschlossen werden. Daher wurden die physikalischen Eigenschaften der verwendeten *o*-PPVs nochmal genauer betrachtet. Dabei fiel die relativ niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) der *o*-PPVs auf, die bei 25 °C für *poly-43* und bei 50 °C für *poly-90* liegt. Da der Probenhalter der Substrate nicht gekühlt wird, kann davon ausgegangen werden, dass diese Temperaturen beim Aufdampfprozess überschritten werden. Oberhalb der Glasübergangstemperatur erweicht die Polymerschicht und wird durch das

abgeschiedene Material verformt, was sich bei den fertigen Dioden anschließend in der hohen Rauigkeit äußert. Wie am Beispiel von *p*-PPV **poly-105** ($T_g \approx 96^\circ\text{C}$ bei $M_w = 5.11 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$)^[155] zu sehen ist, scheint eine Glasübergangstemperatur von ca. 100°C und höher eine deutliche Verbesserung im Hinblick auf die Rauigkeit der Dioden mit sich bringen. Somit müssten für weitere Versuche *o*-PPVs mit hoher T_g verwendet werden.

Für symmetrische Alkyloxy-substituierte *p*-PPVs ist bekannt, dass die Anzahl der Methylengruppen in den Seitenketten massiv die Glasübergangstemperatur beeinflusst. Beispielsweise beträgt die Glasübergangstemperatur für Methoxy-substituiertes *p*-PPV fast 100°C während diese für das Hexyloxy-substituiertes *p*-PPV bei -11°C liegt.^[156] Werden diese Erkenntnisse auf die *o*-PPVs übertragen, so müsste eine Verkürzung der Seitenkette zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur führen. Hierzu wurden bereits synthetisierte *o*-PPVs **poly-50** und **poly-53** (Kapitel 4.2) mittels dynamischen Differenzkalorimetrie thermoanalytisch untersucht. In Abbildung 4.56 sind die DSC-Kurven für die untersuchten *o*-PPVs **poly-43**, **-50**, **-53** gezeigt.

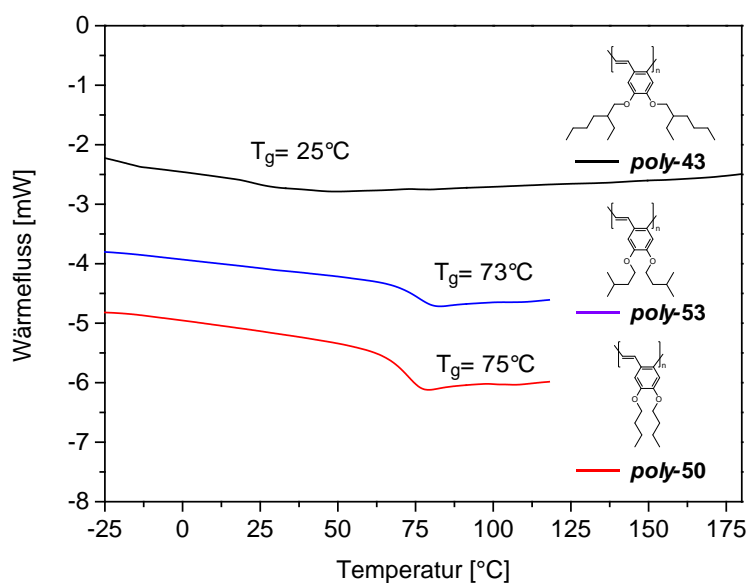


Abbildung 4.56: DSC-Kurven von **poly-43**, **-50** und **-53** mit Glasübergangstemperaturen (T_g).

Wie anhand der Verläufe der DSC-Kurven zu sehen ist, konnte durch die Verkürzung der Seitenkettenlänge eine deutliche Zunahme in der Glasübergangstemperatur erzielt werden. Von $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ für das 2-Ethylhexyloxy-substituierte *o*-PPV **poly-43** bis auf über 70°C für Butyloxy- und 3-Methylbutyloxy-substituierte *o*-PPVs **poly-50** und **poly-53**.

Die *o*-PPVs ***poly-50*** und ***poly-53*** wurden im nächsten Schritt in organische Leuchtdioden verbaut, wobei sich im Vergleich zu ***poly-43*** deutliche Verbesserungen in der Rauigkeit zeigte. Abbildung 4.57 zeigt die zugehörigen Oberflächen-Profile.

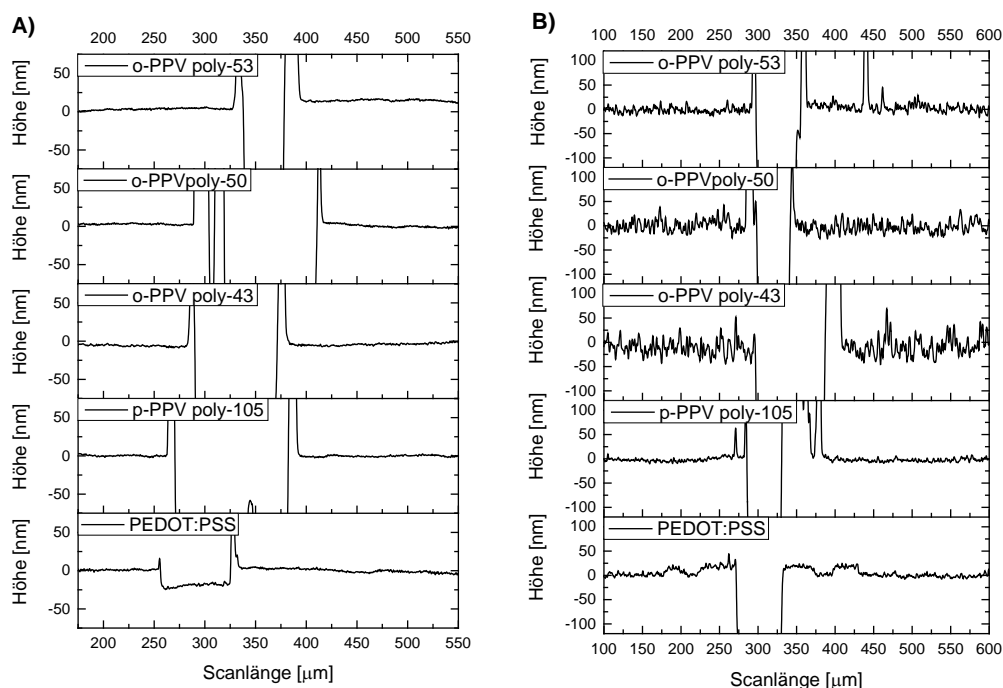


Abbildung 4.57: Vergleich der Profile der Dioden mit unterschiedlichen Materialien: A) auf dem Polymerfilm und B) auf den Pixeln mit aufgedampften Material.

Obwohl die Rauigkeit der Oberfläche verbessert werden konnte, ist diese – im Vergleich zu den Dioden, welche nur mit PEDOT:PSS und dem *p*-PPV ***poly-105*** beschichtet wurden – immer noch relativ hoch. Weiterhin konnte trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse bei den Dioden mit ***poly-50*** und ***poly-53*** entgegen den Erwartungen kein Stromfluss und keine Lumineszenz gemessen werden. Da es sich bei diesen Polymer-Chargen um relativ alte Materialien handelte, welche ca. 2 Jahre gelagert wurden, liegt die Vermutung nahe, dass durch Licht-, Sauerstoff- und sonstige Umwelteinflüsse Defekte und Zersetzungen im Material stattgefunden haben. Diese konnten jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen der *o*-PPVs mit kurzkettigen Seitengruppen in OLEDs stehen noch aus und müssten in zukünftigen Arbeiten verfolgt werden. Es kann jedoch an dieser Stelle festgehalten werden, dass stets frisch-synthetisierte Polymere verwendet werden sollten, welche zudem zur Sicherheit unter Lichtausschluss und Schutzgas gelagert werden sollten.

4.6.3 Fazit

Es kann festgehalten werden, dass es erstmals gelang, *o*-PPVs in organischen Leuchtdioden zu verbauen und deren Eignung als Emitter zu untersuchen. Hierbei wurde die prinzipielle Eignung der Materialien als Lichtemitter nachgewiesen. So konnte für das Alkyloxy-substituierte *o*-PPV ***poly-43*** sowie auch für das Alkyl-substituierte *o*-PPV ***poly-90*** unter den angelegten Betriebsspannungen ein Stromfluss und eine Leuchtdichte gemessen werden. Die Dioden zeigten jedoch nur sehr geringe Lumineszenz-Effizienzen, was vermutlich auf die hohe Rauigkeit der Materialschicht zurückzuführen ist. Somit besteht im Hinblick auf die Materialeigenschaften, die Device-Architektur und den Herstellungsprozess noch Optimierungsbedarf. Erste in dieser Arbeit durchgeführte Maßnahmen zur deutlichen Verringerung der Oberflächenrauigkeit und Steigerung der Effizienz durch Erhöhung der *o*-PPV-Schicht, Wechsel des Kathodenmaterials oder Einführung einer zusätzlichen Lochblockschicht führten nicht zum erhofften Erfolg. Es wurde festgestellt, dass die Glasübergangstemperatur von ***poly-43*** und ***poly-90*** für den verwendeten Herstellungsprozess der Dioden zu niedrig ist. Daraufhin wurden *o*-PPVs mit kürzeren Seitenketten (Butyloxy- ***poly-50*** und 3-Methylbutyloxy-Seitenkette ***poly-53***) und damit höheren Glasübergangstemperaturen untersucht, die zumindest im Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit vielversprechende Ansätze lieferten. Es ist anzunehmen, dass *o*-PPVs mit kürzeren Seitenketten (z.B. Ethyloxy- oder Ethyl-Gruppen) eine noch höhere T_g aufweisen. Diese Ansätze sollten in zukünftigen Arbeiten weiterverfolgt und in OLEDs untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von *o*-PPVs als Emitter-Materialien in OLEDs. Die zugrunde liegende Idee war hierbei, durch die *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyleneinheiten im Vergleich zu den bereits Literatur-bekannten *p*-PPVs eine Verschiebung der Emissionsfarbe in den blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erreichen (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Strukturen von *p*-PPV und *o*-PPV.

Somit fokussierte sich die Arbeit zunächst auf die Synthese und Charakterisierung verschiedener *o*-PPVs und im Anschluss auf die Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymere. Darüber hinaus wurden neben Polymerisationsversuchen und -optimierungen auch Studien zum Polymerisationsmechanismus durchgeführt.

Zur Synthese der *o*-PPVs wurde die GILCH-Route als einfache, effektive und kostengünstige PPV-Synthesemöglichkeit verwendet, welche jedoch zu Beginn dieser Arbeit für die Darstellung von *o*-PPVs kaum erforscht war.

Daher wurden zunächst anhand des Ethylhexyloxy-substituierten Monomers **43** unterschiedliche Polymerisationsparameter untersucht und die optimalen Bedingungen herausgearbeitet (Kapitel 4.1). Dabei gelang es den enormen Einfluss der Monomer-Konzentration auf den Polymerisationsverlauf zu demonstrieren. Weiterhin wurde gezeigt, dass der Einsatz von 4 Äq. KO^tBu, eine tiefe Temperatur von -80° bei der Basenzugabe sowie längere Reaktionszeiten von mindestens 24 Stunden die besten Ergebnisse im Hinblick auf Polymerausbeute und Molmassen lieferten. Damit steht erstmals ein optimiertes Polymerisationsprotokoll zur Darstellung von *o*-PPVs nach GILCH zur Verfügung.

Auf Basis dieses erworbenen Wissens gelang es, weitere Alkyloxy-substituierte *o*-PPVs in guten Ausbeuten zu synthetisieren, die zu Beginn dieser Dissertation Literatur-unbekannt waren (Kapitel 4.2).

Zusätzlich zu der Untersuchung der Polymerisate wurde auch der niedermolekulare Rückstand näher betrachtet. Dabei zeigte sich, dass unabhängig vom eingesetzten Alkyloxy-substituiertem Monomer stets sehr ähnliche Nebenprodukte auftraten. Es gelang, die Nebenprodukte zu isolieren, zu charakterisieren und einen plausiblen Mechanismus zu deren Bildung aufzustellen (Kapitel 4.3.1). Dabei wurde das mit *tert*-Butanolat gebildete S_N-Nebenprodukt **66** sowie die zum größten Anteil vorliegenden, Literatur-unbekannten dimeren cyclischen Nebenprodukte **75** und **78** mithilfe verschiedener Analysemethoden zweifelsfrei nachgewiesen (Abbildung 5.2).

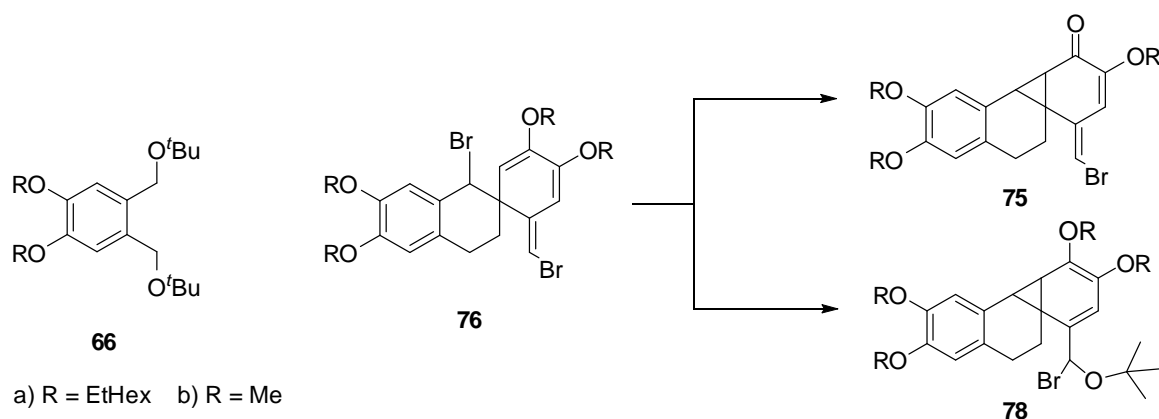


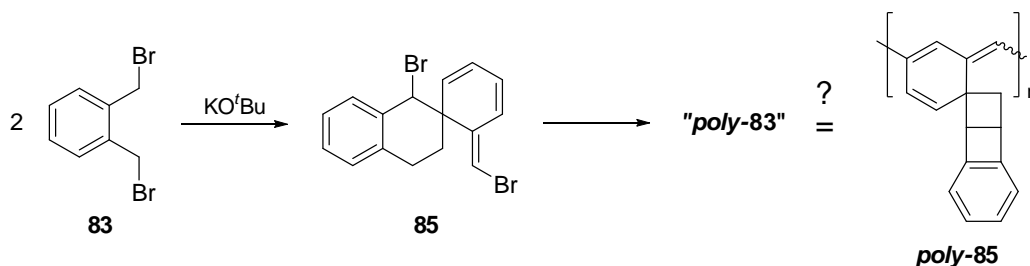
Abbildung 5.2: Nachgewiesene Nebenprodukte **66**, **75** und **78** sowie die Spiroverbindung **76**.

Weiterhin gelang es durch Untersuchungen des Polymerisationsmechanismus der Alkyloxy-substituierten *o*-PPVs mittels *in-situ*-NMR-Experimente erstmals ein umfassendes Bild von den ablaufenden Reaktionsvorgängen zu erhalten. So wurde nachgewiesen, dass die dimeren Nebenprodukte **75** und **78** ausgehend von der Spiroverbindung **76** erzeugt werden (Kapitel 4.3.2). Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die Bildung der Spiroverbindung **76** bereits bei -80°C beginnt und eine Konkurrenzreaktion zur Polymerisation darstellt, welche erst ab ca. -40°C startet. Diese experimentellen Befunde wurden durch die in Kooperation mit PD Dr. Stefan Immel durchgeführten DFT-Rechnungen gestützt (Kapitel 4.3.4).

Im Hinblick auf den Polymerisationsverlauf wird anhand des in dieser Arbeit gewonnenen Wissens - die Analyse der cyclischen Nebenprodukte, die DFT-Rechnungen

sowie der große Einfluss von TEMPO auf die Polymerisation - von einem radikalischen Mechanismus ausgegangen. Zur weiteren Verifizierung könnten in zukünftigen Arbeiten weitere Untersuchungen wie beispielsweise die *in-situ*-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) herangezogen werden.

Zusätzlich zu den Alkyloxy-substituierten Monomeren wurde zum ersten Mal auch das unsubstituierte Monomer **83** unter den in dieser Arbeit entwickelten optimierten GILCH-Bedingungen polymerisiert (Kapitel 4.4). Dabei wurde, anders als bei den zuvor beschriebenen Strukturen für das Polymer "*poly-83*" ein Verlust der cyclischen Konjugation des ehemals aromatischen Ringsystems beobachtet. Die aus Elementaranalyse, MALDI-ToF und *in-situ*-NMR-Untersuchungen gewonnenen Daten lieferten darüber hinaus die Erkenntnis, dass es sich bei der Spiroverbindung **85** - zu der sich das Monomer **83** bei tiefer Temperatur quantitativ umsetzt - um das eigentliche Monomer bei der Polymerisation handelt (Schema 5.1).



Schema 5.1: Quantitative Umsetzung des Monomeren **83** zur Spiroverbindung **85** und anschließende Polymerisation zu "*poly-83*" mit einem Strukturvorschlag (*poly-85*).

Basierend auf diesen neuen Erkenntnissen wurden einige Vorschläge zur Struktur des Polymers "*poly-83*" aufgestellt und mechanistische Konzepte zur deren Bildung entwickelt. Dabei wurde gezeigt, dass der Strukturvorschlag eines substituierten Polyacetylens *poly-85* die besten Übereinstimmungen mit den analytischen Daten von "*poly-83*" aufweist. Weitere Experimente beispielsweise in Richtung einer Polymer-Degradierung (etwa mittels Ozonolyse oder Olefinmetathese mit Ethen) und/oder einer Polymer-analoge Umsetzung (z.B. durch die Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen über die Jodzahl oder die Hydrierung der Doppelbindungen) könnten zusätzliche Informationen zur tatsächlichen Struktur des Polymers "*poly-83*" und zur Verifizierung des Strukturvorschlags *poly-85* liefern.

Weiterhin war es im Laufe dieser Dissertation möglich auch den Zugang zu Alkyl- und Aryl-substituierten *o*-PPVs zu erhalten (Kapitel 4.5). Für das Ethylhexyl-substituierte *o*-PPV **poly-90** wurden dabei weitere Polymerisationsoptimierung durchgeführt, sodass es gelang durch Erhöhung der Monomerkonzentration die Polymerausbeute signifikant zu steigern (von anfänglich 18% auf 48%).

Im Hinblick auf die optischen und elektronischen Eigenschaften konnte erstmals gezeigt werden, dass die *ortho*-Verknüpfung der Phenylen-Vinyl-Einheiten tatsächlich einen deutlichen hypsochromen Effekt auf die Emissionsfarbe der PPVs ausübt. So konnte die orange-rote Emissionsfarbe von Ethylhexyloxy-substituiertem *p*-PPV durch die *ortho*-Verknüpfung in den blaugrünen Bereich verschoben werden.^[157]

Bei den Aryl-substituierten Polymeren, welche theoretisch eine zusätzliche sterische Repulsion herbeiführen, wurde hingegen keine weitere hypsochrome Verschiebung beobachtet. Stattdessen lieferte jedoch der Wechsel zu weniger Elektronen-reichen Alkyl-Substituenten eine tiefblaue Emissionsfarbe, die - soweit heute bekannt - erstmals für PPVs realisiert werden konnte. Abbildung 5.3 zeigt die Strukturen der Alkyloxy- und Alkyl-substituierten *o*-PPVs **poly-43** und **poly-90**, des *p*-PPV zum Vergleich sowie deren Position im CIE-Normvalenzsystem (CIE 1931).

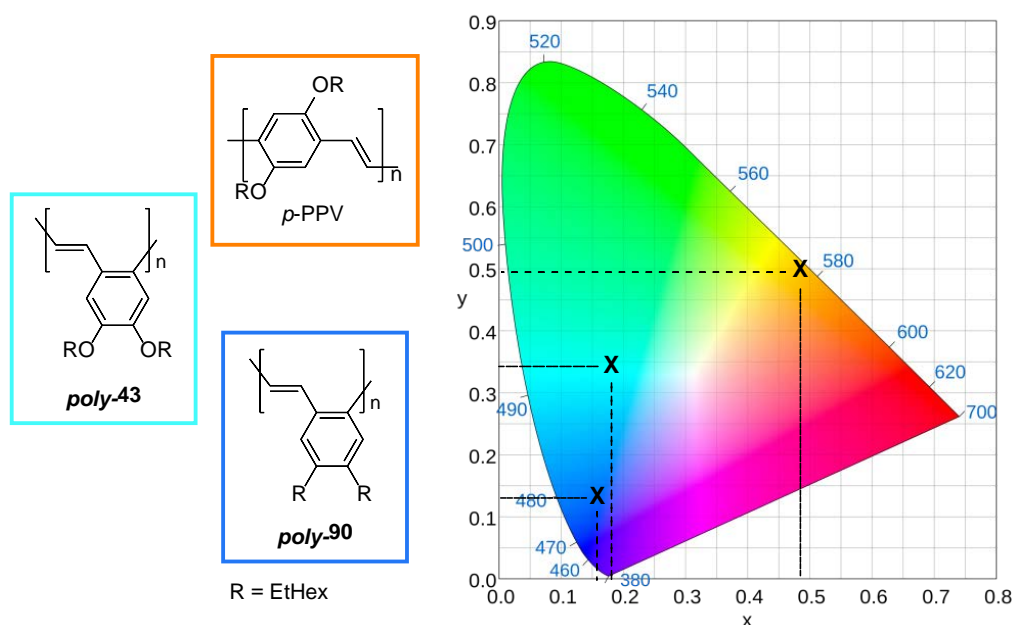


Abbildung 5.3: Koordinaten von **poly-43** und **poly-90** sowie vom *p*-PPV im CIE-Normvalenzsystem (CIE 1931).

Diese vielversprechenden Polymerisate wurden anschließend erstmals als Emitter-Materialien in OLEDs eingesetzt (Kapitel 4.6). Es wurde, wie in Abbildung 5.4 am leuchtenden Pixel der mit ***poly43*** hergestellten organischen Leuchtdiode zu erkennen ist, beim Anlegen einer hinreichend hohen Spannung bei beiden Polymeren eine Leuchtdichte gemessen.



Abbildung 5.4: Leuchtender Pixel einer mit ***poly43*** hergestellten OLED (Deviceaufbau: ITO/PEDOT:PSS/***poly43***/Ca/Al).

Da die Dioden nur eine sehr schlechte Lumineszenz-Effizienz aufwiesen, die nach Untersuchungen der Oberfläche einer hohen Rauigkeit zugesprochen wurde, wurden weitere Versuche unternommen, die Effizienz zu steigern. Hierzu wurden mehrere Strategien verfolgt (dickere Polymerschicht, Wechsel des Kathodenmaterials, zusätzliche Lochblockschicht). Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen und DSC-Untersuchungen der Polymere wurde abgeleitet, dass die hohe Rauigkeit auf die niedrige Glasübergangstemperatur der Polymere zurück zu führen ist. Daraufhin wurde gezeigt, dass der Wechsel zu kürzeren Seitenketten am Aromaten eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur herbeiführt. In zukünftigen Arbeiten gilt es nun zu überprüfen, ob der Einsatz von *o*-PPVs mit höheren Glasübergangstemperaturen zu Dioden mit geringer Rauigkeit und deutlich höherer Effizienz führt.

Schlussendlich kann festgehalten werden, dass die im Rahmen dieser Dissertation in hoher struktureller Breite zugänglich gemachten *o*-PPVs und die bei deren Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse die Basis zu einer neuen Klasse polymerer Emitter-Materialien darstellen. Die vielversprechenden Eigenschaften der *o*-PPVs lassen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass auf diese Dissertation aufbauende Arbeiten schließlich zu blau-emittierenden OLEDs ausreichend hoher Effizienz führen könnten.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Anmerkungen und Analysemethoden

Chemikalien:

Alle Chemikalien (Lösungsmittel, Edukte, Reagenzien) wurden über den Chemikalienhandel (ABCR, Acros Organics, Sigma Aldrich) bezogen und sofern nicht anders erwähnt ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Die absoluten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium, mit Benzophenon als Indikator, unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Alle weiteren absoluten Lösungsmittel wurden als wasserfreie, über Molekularsieb gelagerte Lösungsmittel über Chemikalienhandel bezogen.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Die Dünnschichtchromatographien wurden auf Kieselgelplatten SilG/UV₂₅₄ von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Schichtdicke 0.25 mm durchgeführt. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, unter einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) untersucht und anschließend mittels 1 %-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG530-2 entwickelt. Durch Herauslösen des überschüssigen Kaliumpermanganats in einem Wasserbad wurden die Chromatogramme fixiert.

Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 40-63 μm von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG verwendet. Als mobile Phase wurden die angegebenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische verwendet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden die Spektrometer DRX 300 und DRX 500 der Firma BrukerBiospin GmbH verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in

ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Die Kalibrierung der Lösungsmittelsignale erfolgt nach den aus der Literatur^[158] bekannten Werten. Die Angaben der Feinstrukturen für Protonen-Signale wurden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett). Die Kopplungskonstanten werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mithilfe der Software TopSpin™ der Firma Bruker sowie MestReNova 9.1 der Firma MestreLabResearch.

Massenspektrometrie (EI):

Die EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 Spektrometer mit einem doppeltfokussierendem Sektorfeldgerät mit umgekehrter Nier-Johnson Geometrie und einer EI-Ionenquelle aufgenommen.

Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie (MALDI-ToF):

Die MALDI-ToF-Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt durchgeführt. Dazu wurde eine Dithranol/1,4-Dioxan-Lösung (4 g/L) mit der in 1,4-Dioxan gelösten Probe (4 g/L) und AgNO₃ auf den Probenträger aufgetragen. Die Messung erfolgte am AXIMA TOF²-Massenspektrometer (Shimadzu Biotech, Manchester), das mit einem Stickstofflaser (337 nm) arbeitet und einen Massenseparator (*ion gate*) und eine Kollisionszelle besitzt. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät Mettler Toledo DSC822^e mit TSO801R0 Autosampler durchgeführt. Dabei wurden die Wärmestromänderungen im Temperaturbereich von -40°C bis 200°C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min (wenn nicht anders angegeben) gemessen. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird mit Hilfe der Software STAR^e SW 10.00 der Firma Mettler Toledo aus dem Wendepunkt der Wärmestromänderung ermittelt.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Die Standard-GPC-Messungen erfolgten bei 30°C mit einer Polymerkonzentration von 0.5 bis 1.0 mg/mL in THF und einer Flußrate von 1 mL/min. Für die Messung wurde ein Säulensatz (SDV 10³, SDV 10⁴, SDV 10⁵ (Porengröße 5 µm)) der Firma PSS verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Agilent UV-Detektor (1260 VWD) bei einer Wellenlänge von 254 nm sowie einem Agilent Brechungsindex-Detektor (1260 Infinity). Die Kalibrierung erfolgte für alle Messungen jeweils mit Polystyrol-Standard niedriger Polydispersität der Firma PSS. Für die SEC-MALLS-Messungen ist zusätzlich ein Lichtstreuendetektor mit der Laserwellenlänge 633 nm dazugekommen. Alle GPC-Spektren wurden mit dem Programm PSS WinGPC Unity ausgewertet.

UV-vis Spektroskopie:

Die UV-vis-Spektren wurden in 15-20 mg/mL Lösungen der Polymere in THF (HPLC Qualität) an einem Einstrahl-Spektrometer (TIDAS II) von der Firma J&M Analytische Meß- und Regeltechnik aufgenommen.

Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD):

Die Kristallstruktur der ausgewählten Verbindungen wurde an einem hochauflösendem Dünnschicht-Röntgendiffraktometer vom Typ SmartLab der Firma Rigaku im Fachbereich der Materialwissenschaften an der TU-Darmstadt bestimmt.

Cyclovoltammetrie (CV):

Die cyclovoltammetrische Messung erfolgte mit dem Multi-Potentiostaten VMP2 in der Messzelle RDE0018 der Firma Princeton Applied Research. Die Messungen erfolgten mit einem drei Elektrodensystem in einem 50 mL Fünfhalskolben mit Normschliff (14.5 NS) in einer ruhenden 0.1 M Elektrolyt-Lösung (Tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborat (TBABF₄) in Acetonitril) unter Stickstoff-Atmosphäre. Als Elektroden wurden Ag/AgCl als nicht-polarisierbare Referenzelektrode, Platindraht als Gegenelektrode und Glaskohlenstoffelektrode als polarisierbare Arbeitselektrode verwendet. Die zu vermessenden Polymerfilme wurden aus Lösung (ca. 2 mg/mL) mit

Hilfe einer Spritze auf die Arbeitselektrode aufgebracht und getrocknet. Alle Messungen wurden auf Ferrocen als Standard, dessen Formalpotential bei 0.4 V gegen die Standard Calomel Elektrode (SEC) liegt, kalibriert.^[141] Die Scangeschwindigkeit betrug 20 mV/s und Messkurven wurden mit Hilfe der Software EC-lab v6.81 aufgezeichnet und zur Auswertung in das Programm Origin exportiert. Die Berechnung der HOMO- und LUMO-Niveaus erfolgte über die Gleichungen für das Ionisationspotential I_p (Oxidation) und Elektronenaffinität E_a (Reduktion).^[159]

$$I_p = HOMO = -(E_{onset,ox} + 4.4)eV$$
$$E_a = LUMO = -(E_{onset,red} + 4.4)eV$$

DFT-Berechnungen:

Die DFT-Berechnungen wurden von PD Dr. Stefan Immel durchgeführt. Die verwendeten Basissätze sind bei den entsprechenden Abbildungen aufgeführt. Das Lösungsmittel THF wurde als „polarisierbares Continuum Modell“ (PCM) berücksichtigt. Für nähere Informationen zu DFT-Rechnungen wird an dieser Stelle an PD Dr. Stefan Immel verwiesen.

Oberflächen Profilometer:

Die Schichtdicken der Substrate werden mit dem Dektak 150 Surface Profiler der Firma Veeco bestimmt. Dabei tastet eine Diamantnadel mit einer konstanten Kraft und bei konstanter Geschwindigkeit die Oberfläche ab. Die Schichtdicke wird durch vermessen eines „Graben-Profiles“ im Material, welches durch Einritzen mit einer Kanüle erzeugt wird, erhalten.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der aromatischen Ether aus Phenol-Derivaten (AAV1)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[160] werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler das entsprechende Phenol-Derivat (1.0 Äq.),

Kaliumcarbonat (2 Äq. pro OH-Gruppe) und Kaliumiodid (5 mol%) in abs. Ethanol ($c = 0.9 \text{ mol/L}$ bzgl. Phenol-Divat) unter Ar-Atmosphäre suspendiert und auf 80°C erwärmt. Nach 30 Min bei 80°C wird das Bromalkan (1.1 Äq. pro OH-Gruppe) langsam zugetropft und die Reaktionslösung weitere 3 Tage bei 80°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingengt. Der ölige Rückstand wird in Chloroform ($c = 0.2 \text{ mol/L}$) aufgenommen, mit gleichem Volumen Wasser und Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel beziehungsweise durch Kristallisation aus Methanol wird das Produkt erhalten.

6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,2-Brommethylierung von Alkyloxy-substituierten Benzolderivaten (AAV2)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[161] werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler das entsprechende 1,2-Bis(alkyloxy)benzol (1.0 Äq.) und Paraformaldehyd (2.2 Äq.) in einer Lösung aus Eisessig/Chloroform (3:1 (V/V)) suspendiert. Über den Tropftrichter wird eine HBr-Lösung in Eisessig (33% (w/w), $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$, 7 Äq.) zugetropft und die Reaktionslösung 48 h bei RT gerührt. Die braune Lösung wird anschließend in dem 1.5-fachen Volumen dest. Wasser gegeben und zwei Mal mit dem 0.5-fachen Volumen Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dem gleichem Volumen dest. Wasser und Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Kristallisation aus *n*-Hexan aufgereinigt.

6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur radikalischen Bromierung in Benzylstellung von Dimethylbenzolderivaten (AAV3)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[126] wird das Dimethylbenzolderivat (1 Äq.) in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler in Tetrachlormethan ($c = 0.22 \text{ mol/L}$) vorgelegt und *N*-Bromsuccinimid (2.1 Äq.) und AIBN (0.14 Äq.) portionsweise zugegeben. Die weiße Suspension wird anschließend für 4 h zum Rückfluss erhitzt.

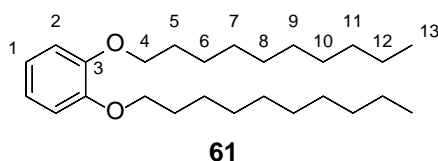
Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit dem gleichen Volumen dest. Wasser (jeweils drei Mal) und Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt erhalten.

6.3 Monomersynthese

6.3.1 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(decyloxy)benzol **52**

6.3.1.1 1,2-Bis(decyloxy)benzol **61**

Gemäß **AAV1** werden 5.0 g (45.4 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 25.1 g (181.5 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.3 g (2.3 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 22.1 g (99.8 mmol, 2.2 Äq.) 1-Bromdecan in 50 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus Methanol werden 12.2 g (31.2 mmol, X = 69%) 1,2-Bis(decyloxy)benzol **61** als weißer Feststoff erhalten.



R_f : 0.61 (Hex/EE=30:1).

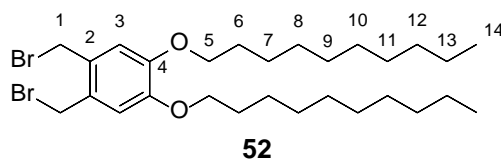
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 6.89 (s, 1- H_2 , 2- H_2), 3.99 (t, 4- H_2), 1.81 (m, 5- H_4), 1.53-1.17 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_4 , 9- H_4 , 10- H_4 , 11- H_4 , 12- H_4), 0.88 (m, 13- H_6) ppm.

$J_{4,5}$ = 6.66 Hz

6.3.1.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(decyloxy)benzol **52**

Gemäß **AAV2** werden 12.3 g (31.5 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(decyloxy)benzol **61**, 2.1 g (69.3 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 38 mL (220.2 mmol, 7 Äq.) HBr-Lösung in Eisessig in 150 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach

Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 13.1 g (22.56 mmol, X = 72%) 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(decyloxy)benzol **52** als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.83 (s, 3-H₂), 4.62 (s, 1-H₄), 3.99 (t, 5-H₄), 1.91-1.73 (m, 6-H₄), 1.61-1.88 (m, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄), 0.88 (t, 14-H₆) ppm.

³J_{5-H, 6-H} = 6.6 Hz, ³J_{14-H, 13-H} = 6.5 Hz

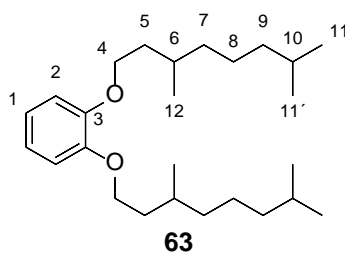
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.81 (4-C), 129.10 (2-C), 116.05 (3-C), 69.51 (5-C), 32.06 (6-C), 30.96 (1-C), 29.76, 29.72, 29.53, 29.49, 29.34 (7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C), 26.15 (12-C), 22.83 (13-C), 14.25 (14-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 576 (13 [M]⁺), 497 (100 [M-Br]⁺), 418 (35 [M-2Br]⁺), 355 (18 [M-Br-C₁₀H₂₁]⁺), 277 (21 [M-2Br-C₁₀H₂₁]⁺), 215 (66 [C₈H₆BrO₂]⁺), 136 (63 [C₈H₆O₂]⁺).

6.3.2 Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **54**

6.3.2.1 1,2-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **63**

Gemäß AAV1 werden 2.27 g (20.7 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 25.1 g (82.4 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.18 g (1.0 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 10.0 g (45.2 mmol, 2.2 Äq.) 1-Brom-3,7-dimethyloctan in 23 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 40:1) werden 2.4 g (6.2 mmol, X = 30%) 1,2-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **63** als farblose Flüssigkeit erhalten.



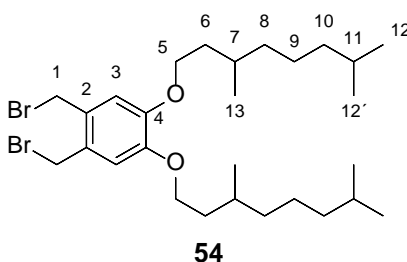
R_F : 0.43 (Hex/EE=40:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 6.90 (s, 1-H₂, 2-H₂), 4.03 (m, 4-H₂), 1.96-1.05 (m, 5-H₄, 6-H₂, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 10-H₂), 0.95 (d, 12-H₆), 0.88 (d, 11-H₆, 11'-H₆) ppm.

$J_{6,12}$ = 6.42 Hz, $J_{10,11}$ = 6.62 Hz.

6.3.2.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **54**

Gemäß **AAV2** werden 2.4 g (6.14 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **63**, 0.4 g (13.5 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 7.42 mL (43 mmol, 7 Äq.) HBr-Lösung in Essigsäure in 25 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 3.4 g (5.9 mmol, X = 95%) 1,2 Bis(bromomethyl)-4,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **54** als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.84 (s, 3-H₂), 4.63 (s, 1-H₄), 4.10-3.95 (m, 5-H₄), 1.94-1.80 (m, 7-H₂), 1.73-1.47 (m, 6-H₄, 8-H₄), 1.40-1.08 (m, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 0.95 (d, 13-H₆), 0.87 (d, 12-H₆, 12'-H₆) ppm.

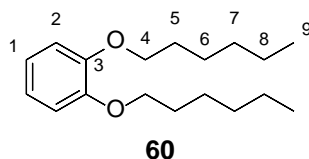
$^3J_{13,7}$ = 6.6 Hz, $^3J_{12,11}$ = 6.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.80 (4-C), 129.07 (2-C), 115.91 (3-C), 67.85 (5-C), 39.42 (6-C), 37.48 (8-C), 36.30 (9-C), 30.98 (1-C), 30.10 (7-C), 28.14 (11-C), 24.87 (10-C), 22.86, 22.76 (12-C, 12'-C), 19.85 (13-C) ppm.

6.3.3 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzol 51

6.3.3.1 1,2-Bis(hexyloxy)benzol 60

Gemäß AAV1 werden 20.0 g (181.7 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 100.4 g (726.6 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 1.51 g (9.1 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 66.0 g (399.7 mmol, 2.2 Äq.) 1-Bromhexan in 200 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 30:1) werden 44.1 g (158.5 mmol, X = 87%) 1,2-Bis(hexyloxy)benzol **60** als farblose Flüssigkeit erhalten.



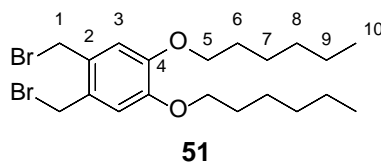
R_F: 0.57 (Hex/EE=30:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.90 (s, 1-H₂, 2-H₂), 4.00 (t, 4-H₄), 1.91-1.73 (m, 5-H₄), 1.58-1.24 (m, 6-H₄, 7-H₄, 8-H₄), 1.00-0.83 (m, 9-H₆) ppm.

³J_{4,5} = 6.66 Hz

6.3.3.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzol 51

Gemäß AAV2 werden 15.0 g (53.9 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(hexyloxy)benzol **60**, 3.5 g (118.5 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 65 mL (377.3 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 150 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 7.4 g (15.9 mmol, X = 60%) 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzol **51** als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.84 (s, 3- H_2), 4.62 (s, 1- H_4), 4.00 (t, 5- H_4), 1.86-1.76 (m, 6- H_4), 1.51-1.43 (m, 7- H_4), 1.39-1.29 (m, 8- H_4 , 9- H_4), 0.94-0.87 (m, 10- H_6) ppm.

$^3\text{J}_{5\text{-H}, 6\text{-H}} = 6.6 \text{ Hz}$.

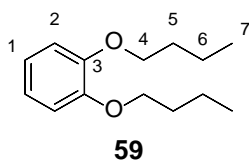
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 149.80 (4-C), 129.09 (2-C), 116.02 (3-C), 69.50 (5-C), 31.68 (6-C), 30.97 (1-C), 29.29 (7-C), 25.80 (8-C), 22.74 (9-C), 14.14 (10-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 464 (11 $[\text{M}]^+$), 385 (95 $[\text{M-Br}]^+$), 299 (30 $[\text{M-Br-C}_6\text{H}_{13}]^+$), 215 (100 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2]^+$), 136 (88 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$).

6.3.4 Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(butyloxy)benzol 50

6.3.4.1 1,2-Bis(butyloxy)benzol 59

Gemäß AAV1 werden 20.0 g (181.7 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 100.4 g (726.6 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 1.51 g (9.1 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 54.8 g (399.7 mmol, 2.2 Äq.) 1-Brombutan in 200 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel ($n\text{-Hex/EE} = 20:1$) werden 36.7 g (165.3 mmol, $X = 91\%$) 1,2-Bis(butyloxy)benzol **59** als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.



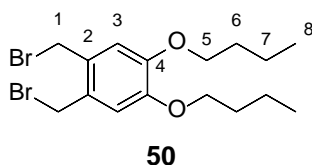
R_F : 0.32 ($\text{Hex/EE} = 20:1$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 6.91 (s, 1- H_2 , 2- H_2), 4.02 (t, 4- H_4), 1.91-1.73 (m, 5- H_4), 1.62-1.45 (m, 6- H_4), 1.00 (t, 7- H_6) ppm.

$^3\text{J}_{4,5}$ = 6.57 Hz, $^3\text{J}_{6,7}$ = 7.38 Hz.

6.3.4.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(butyloxy)benzol **50**

Gemäß **AAV2** werden 15.0 g (67.5 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(butyloxy)benzol **59**, 4.4 g (148.4 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 81 mL (472.2 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 250 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 5.6 g (13.7 mmol, X = 20%) 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(butyloxy)benzol **50** als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.84 (s, 3- H_2), 4.62 (s, 1- H_4), 4.01 (t, 5- H_4), 1.84-1.76 (m, 6- H_4), 1.54-1.45 (m, 7- H_4), 0.98 (t, 8- H_6) ppm.

$^3\text{J}_{5,6}$ = 6.6 Hz, $^3\text{J}_{8,7}$ = 7.4 Hz.

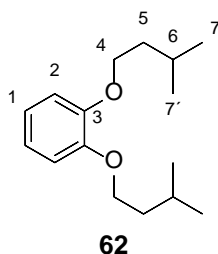
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 149.82 (4-C), 129.11 (2-C), 116.05 (3-C), 69.21 (5-C), 31.38 (6-C), 30.96 (1-C), 19.35 (7-C), 13.98 (8-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 408 (17 $[\text{M}]^+$), 329 (98 $[\text{M-Br}]^+$), 271 (27 $[\text{M-Br-C}_5\text{H}_{11}]^+$), 246 (24 $[\text{M-2Br}]^+$), 215 (78 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2]^+$), 136 (100 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$).

6.3.5 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3'-methylbutyloxy)benzol **53**

6.3.5.1 1,2-Bis(3'-methylbutyloxy)benzol **62**

Gemäß **AAV1** werden 20.0 g (181.7 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 100.4 g (726.6 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 1.51 g (9.1 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 60.3 g (399.7 mmol, 2.2 Äq.) 1-Brom-(3-methyl)butan in 200 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 20:1) werden 28.8 g (112.9 mmol, X = 61%) 1,2-Bis(3'-methylbutyloxy)benzol **62** als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.



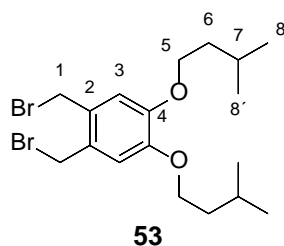
R_F : 0.32 (Hex/EE=20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 6.91 (s, 1- H_2 , 2- H_2), 4.04 (t, 4- H_4), 1.96-1.80 (m, 5- H_4), 1.78-1.67 (m, 5- H_4), 0.98 (d, 7- H_6 , 7'- H_6) ppm.

$^3\text{J}_{4,5}$ = 6.69 Hz, $^3\text{J}_{6,7}$ = 6.60 Hz.

6.3.5.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3'-methylbutyloxy)benzol **53**

Gemäß **AAV2** werden 15 g (59.9 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(3'-methylbutyloxy)benzol **62**, 4.0 g (131.8 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 72 mL (419.3 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 250 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 4.1 g (9.4 mmol, X = 16%) 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(3'-methylbutyloxy)benzol **53** als weißer Feststoff erhalten.



R_f: 0.44 (Hex/EE = 20:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.84 (s, 3-H₂), 4.62 (s, 1-H₄), 4.02 (t, 5-H₄), 1.90-1.79 (m, 7-H₂), 1.75-1.67 (m, 6-H₄), 1.39-1.29 (m, 8-H₄, 9-H₄), 0.97 (d, 8-H₆, 8'-H₆) ppm.

³J_{5,6} = 6.6 Hz, ³J_{8,7} = 6.5 Hz.

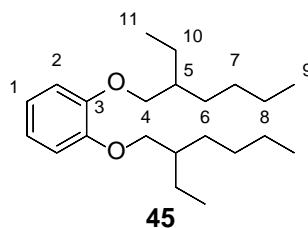
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.83 (4-C), 129.10 (2-C), 115.97 (3-C), 67.95 (5-C), 38.06 (6-C), 30.97 (1-C), 25.32 (7-C), 22.76 (8, 8'-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 436 (15 [M]⁺), 355 (100 [M-Br]⁺), 285 (37 [M-Br-C₅H₁₁]⁺), 215 (98 [C₈H₆BrO₂]⁺), 136 (81 [C₈H₆O₂]⁺).

6.3.6 Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 43

6.3.6.1 1,2-Bis(2'-ethylhexyloxy)benzol 45

Gemäß **AAV1** werden 20.0 g (181.7 mmol, 1.0 Äq.) Catechol **44**, 100.4 g (726.6 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat, 1.51 g (9.1 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 76.8 g (399.6 mmol, 2.2 Äq.) 1-Brom-2-ethylhexan in 200 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 40:1) werden 45.9 g (137.2 mmol, X = 76%) 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)benzol **45** als farblose Flüssigkeit erhalten.



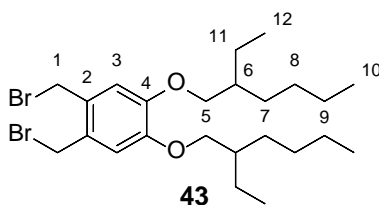
R_F : 0.53 (Hex/EE=40:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 6.90 (s, 1-H₂, 2-H₂), 3.88 (m, 4-H₄), 1.85-1.69 (m, 5-H₂), 1.66-1.25 (m, 6-H₄, 7-H₄, 8-H₄, 10-H₄), 1.00-0.87 (m, 9-H₆, 11-H₆) ppm.

$^3J_{4,5}$ = 5.9 Hz.

6.3.6.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43**

Gemäß **AAV2** werden 20 g (59.8 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **45**, 3.9 g (131.5 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 70 mL (405.4 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 250 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 19.8 g (380.4 mmol, X = 64%) 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43** als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.82 (s, 3-H₂), 4.63 (s, 1-H₄), 3.86 (dd, 5-H₄), 1.82-1.68 (m, 6-H₂), 1.60-1.24 (m, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 11-H₄), 0.97-0.85 (m, 10-H₆, 12-H₆) ppm.

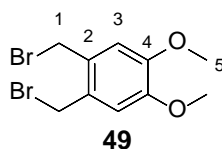
$^3J_{5,6}$ = 5.7 Hz, $^2J_{5a, 5b}$ = 1.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 150.15 (4-C), 128.98 (2-C), 115.60 (3-C), 71.75 (5-C), 39.71 (6-C), 31.09 (1-C), 30.74 (7-C), 29.26 (8-C), 24.09 (11-C), 23.21 (9-C), 14.21 (10-C), 11.34 (12-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 520 (6 [M]⁺), 441 (10 [M-Br]⁺), 360 (12 [M-2Br]⁺), 329 (11 [M-Br-C₈H₁₇]⁺), 215 (33 [C₈H₆BrO₂]⁺), 136 (100 [C₈H₆O₂]⁺).

6.3.7 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(methoxy)benzol 49

Gemäß AAV2 werden 10.3 g (74.7 mmol, 1 Äq.) 1,2-Dimethoxybenzol 58, 4.9 g (164.3 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 90 mL (522 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 250 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 4:1) werden 11.2 g (34.7 mmol, X = 47%) 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(methoxy)benzol 49 als weißer Feststoff erhalten.



R_F: 0.48 (*n*-Hex/EE = 4:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.84 (s, 3-H₂), 4.63 (s, 1-H₄), 3.89 (s, 5-H₆) ppm.

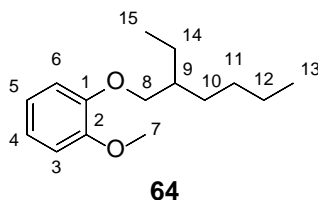
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.65 (4-C), 129.21 (2-C), 113.81 (3-C), 56.22 (5-C), 30.73 (1-C) ppm.

6.3.8 Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzol 55

6.3.8.1 1-Methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)benzol 64

Gemäß AAV1 werden 10.0 g (80.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methoxyphenol 57, 22.3 g (161.1 mmol, 2 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.67 g (4.0 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und

31.1 g (161.1 mmol, 2.0 Äq.) 1-Brom-2-ethylhexan in 130 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex/EE = 20:1) werden 12.9 g (54.6 mmol, X = 67%) 1-Methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)benzol **64** als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.



R_F: 0.25 (*n*-Hex/EE = 20:1).

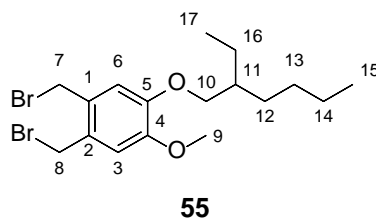
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.91 (s, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 3.90 (d, 8-H₂), 3.86 (s, 7-H₃), 1.83 (hept, 9-H), 1.63 - 1.27 (m, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 14-H₂), 0.98 - 0.86 (m, 13-H₃, 15-H₃) ppm.

³J_{8,9} = 6.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.97 (2-C), 149.35 (1-C), 121.11, 120.99 (4-C, 5-C), 113.85 (6-C), 112.67 (3-C), 72.16 (8-C), 56.33 (7-C), 39.41 (9-C), 30.61 (10-C), 29.17 (11-C), 23.96 (14-C), 23.20 (12-C), 14.20 (13-C), 11.12 (15-C) ppm.

6.3.8.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzol **55**

Gemäß **AAV2** werden 12.5 g (52.9 mmol, 1 Äq.) 1-Methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)benzol **64**, 3.5 g (116.4 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 63 mL (370.2 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 250 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 13.6 g (32.2 mmol, X = 61%) 1,2-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzol **55** als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.84, 6.83 (s, 3-H, 6-H), 4.63, 4.62 (s, 7-H₂, 8-H₂), 3.88 (d, 10-H₂), 3.86 (s, 9-H₃), 1.81 (hept, 11-H), 1.57 – 1.26 (m, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 16-H₂), 0.99 - 0.86 (m, 15-H₃, 17-H₃) ppm.

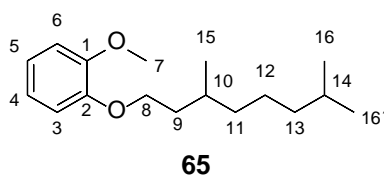
$^3\text{J}_{10,11}$ = 5.8 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): δ = 150.20, 149.72 (4-C, 5-C), 129.15, 128.91 (1-C, 2-C), 115.54, 114.52 (3-C, 6-C), 72.11 (10-C), 56.38 (9-C), 39.31 (11-C), 30.92, 30.88 (7-C, 8-C), 30.53 (12-C), 29.10 (13-C), 23.93 (16-C), 23.15 (14-C), 14.18 (15-C), 11.11 (17-C) ppm.

6.3.9 Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-benzol **56**

6.3.9.1 1-Methoxy-2-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol **65**

Gemäß AAV1 werden 2.81 g (22.6 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methoxyphenol **57**, 6.3 g (45.2 mmol, 2 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.02 g (0.11 mmol, 0.05 Äq.) Kaliumiodid und 6.8 g (27.13 mmol, 1.2 Äq.) 1-Brom-3,7-dimethyloctan in 50 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel ($n\text{-Hex}/\text{EE} = 30:1$) werden 4.32 g (16.3 mmol, X = 72%) 1-Methoxy-2-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol **65** als farbloses Öl erhalten.



R_F : 0.46 ($n\text{-Hex}/\text{EE} = 30:1$).

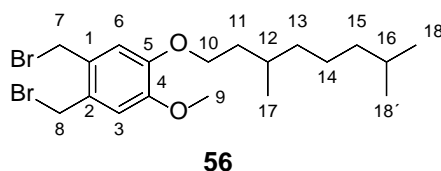
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.91, 6.90 (s, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 4.06 (m, 8-H₂), 3.87 (s, 7-H₃), 2.01 – 1.82 (m, 10-H), 1.76 - 1.46 (m, 9-H₂, 14-H), 1.43-1.08 (m, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 0.96 (dd, 15-H₃), 0.88 (dd, 16-H₃, 16'-H₃) ppm.

³J_{15,10} = 6.56 Hz, ³J_{16,14} = 6.62 Hz.

EI-MS m/z (%): 264 (16 [M]⁺), 124 (100 [M-C₁₀H₂₁]⁺), 109 (9 [C₆H₄O₂]⁺).

6.3.9.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol **56**

Gemäß **AAV2** werden 4.0 g (15.1 mmol, 1 Äq.) 1-Methoxy-2-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol **65**, 1.0 g (33.28 mmol, 2.2 Äq.) Paraformaldehyd und 18 mL (105.7 mmol, 7 Äq.) einer HBr-Lösung in Essigsäure in 55 mL einer Lösung aus Eisessig/Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan werden 3.8 g (8.46 mmol, X = 56%) 1,2-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol **56** als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.84, 6.83 (s, 3-H, 6-H), 4.63 (s, 7-H₂, 8-H₂), 4.10 – 3.99 (m, 10-H₂), 3.87 (s, 9-H₃), 1.88 (12-H), 1.73 – 1.44 (11-H₂, 16-H), 1.41 - 1.08 (m, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 0.96 (d, 17-H₃), 0.87 (d, 18-H₃, 18'-H₃) ppm.

³J_{17,12} = 5.7 Hz, ³J_{18,16} = 6.6 Hz.

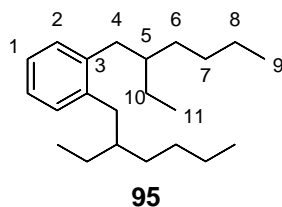
6.3.10 Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol **90**

6.3.10.1 1,2-Bis(2'-ethylhexyl)benzol **95**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[162] wird in einem Dreihalskolben unter Argonatmosphäre 16.6 g (682.0 mmol, 6 Äq.) Magnesiumpulver vorgelegt und in

100 mL abs. Diethylether suspendiert. Über einen Tropftrichter werden langsam 60 mL (65.9 g, 341.0 mmol, 3 Äq.) 2-Ethylhexylbromid zu der Suspension langsam zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktionslösung für eine weitere Stunde bei RT gerührt.

In einem weiteren Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 12.8 mL (113.7 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dichlorbenzol **93**, 241 mg (0.45 mmol, 0.004 Äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan nickel(II)chlorid in 200 mL abs. Diethylether gelöst. Das zuvor generierte GRIGNARD-Reagenz wird in einen Tropftrichter überkanuliert und langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung weitere 63 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung in 200 mL Eiswasser gegeben und mit 50 mL (2 M) Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein braunes Öl zurück bleibt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) werden 32.6 g (107.8 mmol, X = 95%) 1,2-Bis(2'-ethylhexyl)benzol **95** als farbloses Öl erhalten.



R_F : 0.78 (*n*-Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.19 (s, 1- H_2 , 2- H_2), 2.64 (dd, 4- H_4), 1.73-1.60 (m, 5- H_2), 1.50-1.24 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_4 , 10- H_4), 1.08-0.75 (m, 9- H_6 , 11- H_6) ppm.

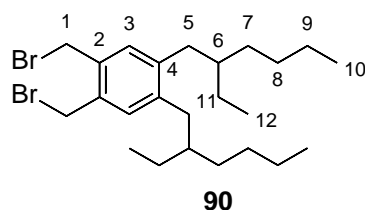
$^3J_{4,5}$ = 7.2 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 140.15 (3-C), 130.27 (2-C), 125.46 (1-C), 40.65 (5-C), 37.31 (4-C), 32.72 (6-C), 29.09 (7-C), 25.78 (10-C), 23.28 (8-C), 14.28 (9-C), 11.05 (11-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 302 (33 $[M]^+$), 204 (33 $[M-C_7H_{15}]^+$), 105 (100 $[M-2xC_7H_{15}]^+$), 57 (41 $[C_4H_9]^+$).

6.3.10.2 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol **90**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[163] werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 23.4 mL (66.1 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(2'-ethylhexyl)benzol **92** und 13.0 g (430.0 mmol, 6.5 Äq.) Paraformaldehyd in 300 mL Essigsäure suspendiert. Zu der Suspension werden langsam 92 mL (528 mmol, 8 Äq.) HBr-Lösung in Essigsäure zu getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung 12 Tage auf 110°C erhitzt. Anschließend wird die braune Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in 400 mL dest. Wasser gegeben. Die Lösung wird mit *n*-Hexan extrahiert (3 x 200 mL), die vereinigten organischen Phasen mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein braunes Öl zurück bleibt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) werden 9.2 g (19 mmol, X = 29%) 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol **90** als farbloses Öl erhalten.



R_F : 0.53 (*n*-Hexan).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 7.07 (s, 3- H_2), 4.63 (s, 1- H_4), 2.48 (d, 5- H_2), 1.60-1.46 (m, 6- H_2), 1.40-1.12 (m, 7- H_4 , 8- H_4 , 9- H_4 , 11- H_4), 0.99-0.73 (m, 10- H_6 , 12- H_6) ppm.

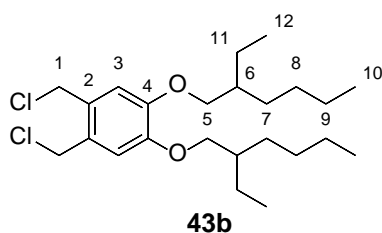
$^3J_{5,6}$ = 7.2 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 141.87 (4-C), 133.42 (2-C), 132.99 (3-C), 125.46 (1-C), 40.46 (6-C), 36.95 (5-C), 32.62 (7-C), 30.76 (1-C), 28.99 (8-C), 25.81 (11-C), 23.20 (9-C), 14.24 (10-C), 11.02 (12-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 488 (3 [M]⁺), 407 (100 [M-Br]⁺), 328 (12 [M-2Br]⁺), 229 (12 [M-2Br-C₇H₁₅]⁺), 131 (33 [C₁₀H₁₀]⁺).

6.3.11 Synthese von 1,2-Bis(chloromethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43b**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[164] werden 2.0 g (3.8 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43** mit 1.30 g (30.7 mmol, 8.0 Äq.) Lithiumchlorid in 30 mL DMF gelöst und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und durch die Zugabe von 30 mL dest. Wasser gequencht. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend dreimal mit je 70 mL dest. Wasser und einmal mit 70 mL ges. NaCl-Lösung extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei werden 1.58 g (3.7 mmol; X = 95%) der Verbindung **43b** eines farblosen Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.87 (s, 3-H₂), 4.69 (s, 1-H₄), 3.92 - 3.84 (m, 5-H₄), 1.76 (hept, 6-H₂), 1.59 – 1.36 (m, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 11-H₄), 0.97 – 0.86 (m, 10-H₆, 12-H₆) ppm.

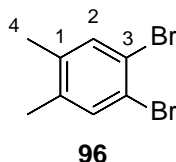
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 150.0 (4-C), 128.6 (2-C), 115.6 (3-C), 71.8 (5-C), 43.8 (1-C), 39.7 (6-C), 30.7 (7-C), 29.3 (8-C), 24.1 (11-C); 23.2 (9-C), 14.2 (10-C), 11.3 (12-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 430 (16 $[M]^+$), 395 (10 $[M-Cl]^+$), 360 (2 $[M-2Cl]^+$), 318 (6 $[M-C_8H_{17}]^+$), 206 (100 $[M-2C_8H_{17}]^+$), 171 (40 $[M-Cl-2C_8H_{17}]^+$), 136 (10 $[C_8H_6O_2]^+$).

6.3.12 Synthese von 4',5'-Bis(brommethyl)-1,1':2':1''-terphenyl **91**

6.3.12.1 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96**

Nach einer Literaturvorschrift^[151] werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter 0.24 g (1.9 mmol, 0.004 Äq.) Iod und 56.8 mL (470.9 mmol, 1 Äq.) *o*-Xylol **99** vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und über den Tropftrichter 48.3 mL (1887.8 mmol, 4 Äq.) Brom langsam über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h bei RT gerührt. Der weiße Feststoff wird in 250 mL Diethylether gelöst und das überschüssige Brom durch die Zugabe von 50 mL (10 w-%) einer NaHSO₃-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 mL 2 N NaOH-Lösung, 100 mL dest. Wasser und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol werden 66.0 g (250.1 mmol, X = 53%) 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96** als weißer Feststoff erhalten.



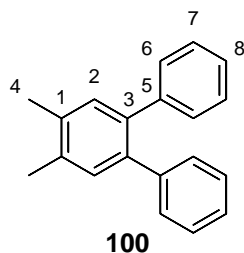
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.36 (s, 2-H₂), 2.18 (s, 4-H₆) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 137.74 (1-C), 134.32 (2-C), 121.23 (3-C), 19.19 (4-C) ppm.

6.3.12.2 4',5'-Dimethyl-1,1':2':1''-terphenyl **100**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[152] werden in einem Dreihalskolben unter Argonatmosphäre 10.00 g (37.9 mmol, 1 Äq.) 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96**,

11.55 g (94.7 mmol, 2.5 Äq.) Phenylboronsäure **97** und 16.03 g (151.5 mmol, 4 Äq.) Natriumcarbonat vorgelegt. Anschließend werden 75.8 mL entgastes dest. Wasser, 200 mL entgastes Toluol und 1.31 g (1.14 mmol, 0,03 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und die Reaktionslösung bei 80 °C für 67 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 mL Diethylether sowie 200 mL dest. Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wird zweimal mit je 400 mL dest. Wasser sowie 400 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das braune Öl wird über eine Fritte mit Kieselgel mittels Diethylether eluiert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 7.60 g (29.4 mmol, X = 78%) 4',5'-Dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl **100** als graue Nadeln erhalten.

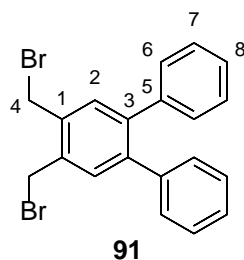


¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K): δ = 7.37-7.07 (m, 8-H₂, 7-H₄, 6-H₄, 2-H₂), 2.38 (s, 4-H₆) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K): δ = 142.19 (5-C), 138.37 (3-C), 136.33 (1-C), 132.27 (2-C), 130.30 (7-C), 128.19 (6-C), 126.59 (8-C), 19.55 (4-C) ppm.

6.3.12.3 4',5'-Bis(brommethyl)-1,1':2':1''-terphenyl **91**

Gemäß AAV3 werden 7.40 g (28.6 mmol, 1 Äq.) 4',5'-Dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl **100** mit 10.70 g (60.1 mmol, 2.1 Äq.) N-Bromsuccinimid und 1.07 g (6.52 mmol, 0.23 Äq.) AIBN in 100 mL Tetrachlormethan zur Reaktion gebracht. Das hellgelbe Rohprodukt (16.5 g) wird aus Ethanol umkristallisiert. Auf diesem Weg werden 3.3 g (7.9 mmol, X = 28%) der Verbindung **91** als farbloser Feststoff erhalten.

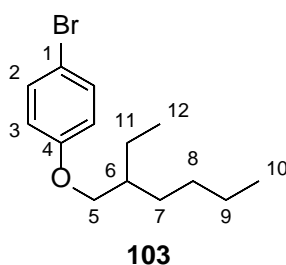


$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.45 (s, 2- H_2), 7.32-7.03 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_4), 4.77 (s, 4- H_4) ppm.

6.3.13 Synthese von 4',5'-Bis(bromomethyl)-4,4'-bis(2-ethylhexyloxy)-1,1':2':1''-terphenyl **92**

6.3.13.1 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol **103**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[160] werden in einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Argonatmosphäre 40.0 g (231.2 mmol, 1 Äq.) 4-Bromphenol **102**, 63.90 g (462.4 mmol, 2 Äq.) Kaliumcarbonat und 1.92 g (11.56 mmol, 0.05 Äq) Kaliumiodid vorgelegt und entgast. Es werden 200 mL abs. und entgastes Ethanol zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 65°C erwärmt. Anschließend werden 52 mL (53.6 g, 277.5 mmol, 1.2 Äq.) 1-Brom-2-ethylhexan langsam zugetropft und die Reaktionsmischung weitere 3 Tage bei 65°C gerührt. Das orange-braune Reaktionsgemisch wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird mit 500 mL Chloroform versetzt, dreimal mit 500 mL Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan) und es werden 42.0 g (147.2 mmol, X = 64%) des 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzols **103** als farblose Flüssigkeit erhalten.



R_F : 0.43(*n*-Hexan).

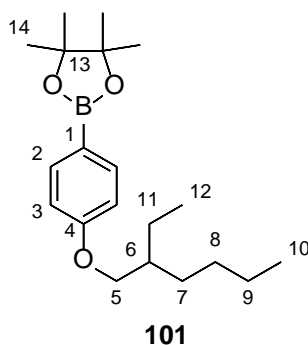
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.36 (d, 2- H_2), 6.78 (d, 3- H_2), 3.81 (d, 5- H_2), 1.72 (p, 6- H_1), 1.56-1.25 (m, 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2 , 11- H_2), 0.99-0.85 (m, 10- H_3 , 12- H_3) ppm.

$^3\text{J}_{2,3}$ = 8.9 Hz, $^3\text{J}_{5,6}$ = 5.7 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 158.67 (4-C), 132.29 (2-C), 116.48 (3-C), 112.62 (1-C), 70.94 (5-C), 39.49 (6-C), 30.65, 29.22, 23.99, 23.18 (7-C, 8-C, 9-C, 11-C), 14.22 (10-C), 11.24 (12-C) ppm.

6.3.13.24-(2'-Ethylhexyloxy)phenyl-pinacolborolan **101**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[152] werden in einem 500 mL Schlenkkolben 20 g (70.1 mmol, 1 Äq.) 1-Brom-4-(2'-ethylhexyloxy)benzol **103** vorgelegt und entgast. Es werden 240 mL abs. und entgastes THF in den Reaktionskolben überführt, die Reaktionslösung auf -80°C gekühlt und mit 56 mL (140.2 mmol, 2 Äq.) einer 2 M *n*-BuLi Lösung in *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei -80°C gerührt. Anschließend werden 26.09 g (140.2 mmol, 2 Äq.) entgastes 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und weitere 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend in 500 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit 500 mL dest. Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Auf diesem Weg werden 19.2 g (57.8 mmol, X = 82.5 %) Boronsäureester **101** als farbloses Öl erhalten.



R_F : 0.29(*n*-Hex/EE = 30:1).

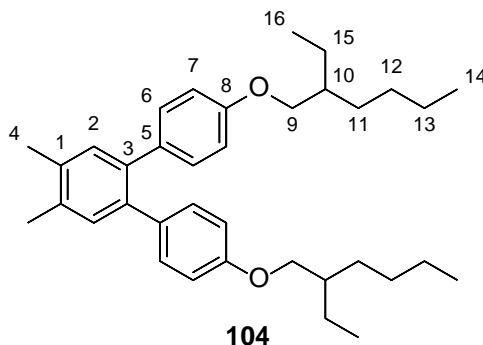
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.74 (d, 2- H_2), 6.77 (d, 3- H_2), 3.86 (d, 5- H_2), 1.71 (h, 6- H_1), 1.57-1.22 (m, 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2 , 11- H_2 , 14- H_{12}), 0.98-0.84 (m, 10- H_3 , 12- H_3) ppm.

$^3\text{J}_{2,3} = 8.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 161.20 (4-C), 135.28 (2-C), 113.07 (3-C), 82.64 (13-C), 69.49 (5-C), 38.52 (6-C), 29.70, 28.24 (7-C, 8-C), 24.02 (14-C), 23.05, 22.19 (9-C, 11-C), 14.22 (10-C), 11.24 (12-C) ppm.

6.3.13.34,4'-Bis(2'-ethylhexyloxy)-4',5'-dimethyl-1,1':2',1'-terphenyl **104**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[153] werden in einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler 3.50 g (10.5 mmol, 2.5 Äq.) 4-(2'-Ethylhexyloxy)phenylpinacoliborolan **101**, 1.11 g (4.2 mmol, 1 Äq.) 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol **96**, 2.4 g (16.8 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat in 30 mL Dioxan und 15 mL dest. Wasser gelöst und entgast. Zur der hellgelben Suspension werden 0.64 g (0.9 mmol, 0.22 Äq.) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ im Argon-Gegenstrom gegeben und die Reaktionslösung für 24 h auf 100°C erwärmt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingengt. Der schwarze Rückstand wird in 300 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit jeweils 400 mL destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der braune, ölige Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, $n\text{-Hex:EE} = 20:1$) und es werden 2.1 g (4.08 mmol, X = 97%) einer farblosen Flüssigkeit als Produkt **104** erhalten.



R_F: 0.50 (*n*-Hex/EE = 20:1).

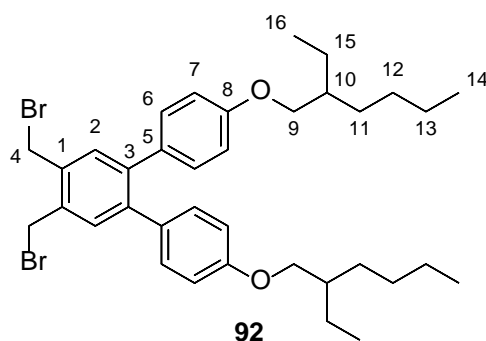
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.17 (s, 2-H₂), 7.04 (d, 6-H₄), 6.75 (d, 7-H₄), 3.81 (d, 9-H₄), 2.33 (s, 4-H₆), 1.71 (p, 10-H₂), 1.56-1.23 (m, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄, 15-H₄), 0.99-0.85 (m, 14-H₆, 16-H₆) ppm.

³J_{6,7}=8.6 Hz, ³J_{9,10}=6.0 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 158.07 (8-C), 137.76 (3-C), 135.46 (1-C), 134.00 (5-C), 132.06 (2-C), 130.93 (6-C), 114.13 (7-C), 70.69 (9-C), 39.62 (10-C), 30.73, 29.28, 24.06, 23.21 (11-C, 12-C, 13-C, 15-C), 19.49 (4-C), 14.23 (14-C), 11.29 (16-C) ppm.

6.3.13.44',5'-Bis(bromomethyl)-4,4'-bis(2-ethylhexyloxy)-1,1':2':1''-terphenyl **92**

Gemäß **AAV3** werden 8.21 g (15.9 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Bis(2-ethylhexyloxy)-4',5'-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl **104** mit 5.96 g (33.5 mmol, 2.1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 0.37 g (2.23 mmol, 0.14 Äq.) AIBN in 68 mL Tetrachlormethan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hex:EE = 20:1) werden 9.1 g (13.5 mmol, X = 85%) eines blass-gelben Öls als Produkt **92** erhalten.



R_F: 0.31 (*n*-Hex/EE = 20:1).

¹H-NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.40 (s, 2-H₂), 7.06 (d, 6-H₄), 6.79 (d, 7-H₄), 4.75 (s, 4-H₄), 3.83 (d, 9-H₄), 1.77 – 1.65 (m, 10-H₂), 1.58 - 1.24 (m, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄, 15-H₄), 0.98-0.85 (m, 14-H₆, 16-H₆).

$^3J_{6,7}=8.7$ Hz, $^3J_{9,10}=5.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 159.07$ (8-C), 141.74 (3-C), 135.60 (1-C), 133.77 (2-C), 132.88 (5-C), 131.14 (6-C), 114.52 (7-C), 71.00 (9-C), 39.92 (10-C), 30.97 (11-C), 30.59 (4-C), 29.55 (12-C), 24.33 (15-C), 23.50 (13-C), 14.29 (14-C), 11.34 (16-C).

EI-MS m/z (%): 672 (63 $[\text{M}]^+$), 593 (100 $[\text{M-Br}]^+$), 514 (63 $[\text{M-2Br}]^+$), 481 (31 $[\text{M-Br-C}_8\text{H}_{17}]^+$), 401 (26 $[\text{M-2Br-C}_8\text{H}_{17}]^+$), 367 (36, $[\text{M-Br-2C}_8\text{H}_{17}]^+$), 288 (77 $[\text{M-2Br-2C}_8\text{H}_{17}]^+$).

6.4 Polymersynthesen

6.4.1 Optimierte *ortho*-PPV Synthese nach GILCH

In einem Schlenkkolben wird das Monomer (1 Äq.) vorgelegt und entgast. Zu dem Monomer wird abs. und entgastes THF ($c = 0.24$ mol/L) zugegeben und die Monomer-Lösung auf -80°C gekühlt. In einem weiteren Schlenkkolben wird Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) (4 Äq.) vorgelegt und entgast und abs. und entgastes THF ($c = 3.12$ mol/L) zugegeben. Die Polymerisation wird durch Zugabe der weißen KO^tBu -Suspension bei -80°C gestartet und nach 30 Min auf RT erwärmt. Nach weiteren 22 h bei RT wird das Polymer durch inverses Fällern in 5- bis 10-fachen Volumenüberschusses Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die durchgeführten *ortho*-PPV Synthesen mit unterschiedlichen Monomeren sind in Tabelle 6.1 gezeigt.

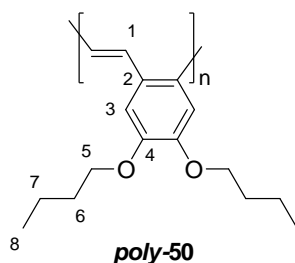
Tabelle 6.1: Unter optimierten Bedingungen umgesetzte Monomere.

Monomer ##	Einwaage [g] (Stoffmenge [mmol])		o-PPV <i>poly</i> -##	Ausbeute [g] ([mol%])
	Monomer	KO ^t Bu		
49	5.00 (15.4)	6.93 (61.7)	<i>poly</i> -49	0.5 (20) ^a
50	1.00 (2.5)	1.10 (9.8)	<i>poly</i> -50	0.23 (38)
51	1.00 (2.2)	0.97 (8.6)	<i>poly</i> -51	0.28 (43)
52	1.00 (1.7)	0.78 (6.9)	<i>poly</i> -52	0.45 (60)
53	1.00 (2.3)	1.03 (9.2)	<i>poly</i> -53	0.26 (41)
43	1.00 (1.9)	0.86 (7.7)	<i>poly</i> -43	0.43 (62)
54	1.00 (1.73)	0.78 (6.9)	<i>poly</i> -54	0.51 (65)
55	1.00 (2.4)	1.06 (9.5)	<i>poly</i> -55	0.21 (35)
56	1.50 (3.4)	1.50 (13.4)	<i>poly</i> -56	0.39 (41)
43b	1.00 (2.3)	1.04 (9.3)	<i>poly</i> -43b	0.40 (48)
90	1.00 (2.1) ^b	0.92 (8.2)	<i>poly</i> -90	0.33 (48)
91	1.00 (2.4)	1.08 (9.6)	<i>poly</i> -91	0.19 (30)
92	1.51 (2.2)	1.00 (9.0)	<i>poly</i> -92	0.51 (44)

^a unlöslicher, braun-gelber Feststoff; ^b Monomer-Konzentration: $c_M = 2 \text{ mol/L}$.

6.4.2 Charakterisierung der synthetisierten Polymere mittels NMR und GPC

- Poly[4,5-bis(butyloxy)-1,2-phenylen vinylen] *poly*-50:



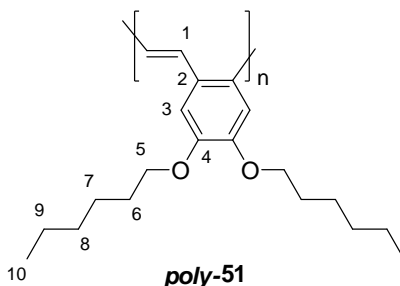
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.27 \text{ (s, 1-H}_2\text{)}, 7.08 \text{ (s, 3-H}_2\text{)}, 3.98 \text{ (t, 5-H}_4\text{)}, 1.82 - 1.67 \text{ (m, 6-H}_4\text{)}, 1.53 - 1.36 \text{ (m, 7-H}_4\text{)}, 0.94 \text{ (t, 8-H}_6\text{)}$ ppm.

$^3J_{5,6} = 6.5 \text{ Hz}$, $^3J_{8,7} = 7.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 149.74$ (4-C), 129.86 (2-C), 127.28 (1-C), 111.91 (3-C), 69.49 (5-C), 31.91 (6-C), 19.72 (7-C), 14.09 (8-C) ppm.

GPC: $M_n = 60\,800 \text{ g/mol}$; $M_w = 122\,000 \text{ g/mol}$; PDI = 2.01.

- Poly[4,5-bis(hexyloxy)-1,2-phenylen vinylen] **poly-51**:



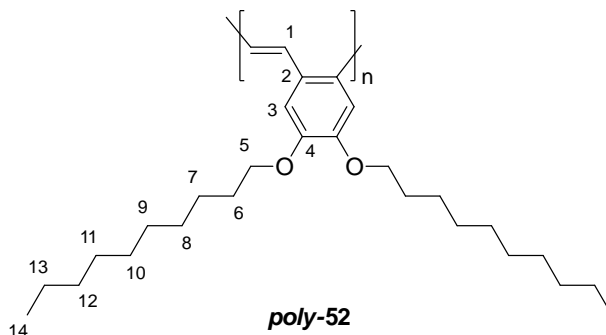
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.29$ (s, 1- H_2), 7.09 (s, 3- H_2), 3.97 (t, 5- H_4), 1.84 – 1.65 (m, 6- H_4), 1.56 - 1.12 (m, 7- H_4 , 8- H_4 , 9- H_4), 0.88 (t, 10- H_6) ppm.

$^3J_{5,6} = 6.6 \text{ Hz}$, $^3J_{8,7} = 6.7 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 149.73$ (4-C), 129.82 (2-C), 127.24 (1-C), 111.81 (3-C), 69.75 (5-C), 32.09 (6-C), 29.86 (7-C), 26.22 (8-C), 23.05 (9-C), 14.24 (10-C) ppm.

GPC: $M_n = 51\,700 \text{ g/mol}$; $M_w = 108\,000 \text{ g/mol}$; PDI = 2.06.

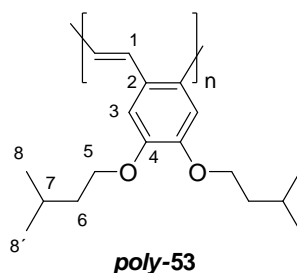
- Poly[4,5-bis(decyloxy)-1,2-phenylen vinylen] **poly-52**:



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.29 (s, 1-H₂), 7.08 (s, 3-H₂), 4.09 – 3.69 (m, 5-H₄), 1.87 – 1.07 (m, 6-H₄, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄), 0.95 – 0.75 (m, 14-H₆) ppm.

GPC: M_n = 72 300 g/mol; M_w = 110 000 g/mol; PDI = 1.52.

- Poly[4,5-bis(3'-methylbutyloxy)-1,2-phenylen vinylen] **poly-53**:



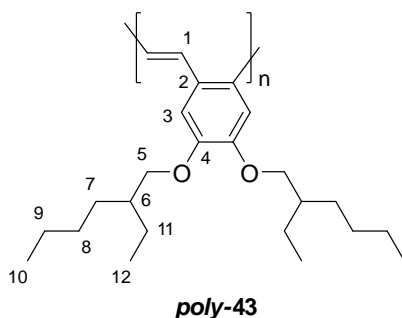
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.27 (s, 1-H₂), 7.07 (s, 3-H₂), 3.99 (t, 5-H₄), 1.91 – 1.49 (m, 6-H₄, 7-H₂), 0.91 (d, 8-H₆, 8'-H₆) ppm.

³J_{5,6} = 6.6 Hz, ³J_{8,7} = 6.6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 149.75 (4-C), 129.89 (2-C), 127.37 (1-C), 111.91 (3-C), 68.20 (5-C), 38.56 (6-C), 25.60 (7-C), 22.84 (8-C, 8'-C) ppm.

GPC: M_n = 38 200 g/mol; M_w = 62 000 g/mol; PDI = 1.62.

- Poly[4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,2-phenylen vinylen] **poly-43**:



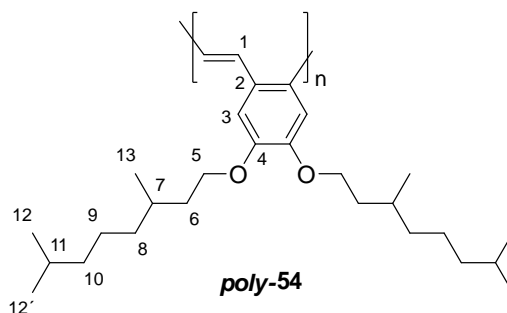
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.28 (s, 1-H₂), 7.06 (s, 3-H₂), 3.85 (d, 5-H₄), 1.73 – 1.63 (m, 6-H₂), 1.61 - 1.12 (m, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₄, 11-H₄), 0.98 – 0.76 (m, 10-H₆, 12-H₆) ppm.

³J_{5,6} = 5.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 150.08 (4-C), 129.77 (2-C), 127.43 (1-C), 111.64 (3-C), 72.05 (5-C), 40.19 (6-C), 31.06 (7-C), 29.59 (8-C), 24.38 (11-C), 23.50 (9-C), 14.30 (10-C), 11.49 (12-C) ppm.

GPC: M_n = 66 700 g/mol; M_w = 195 200 g/mol; PDI = 2.92.

- Poly[4,5-bis(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,2-phenylen vinylen] **poly-54**:



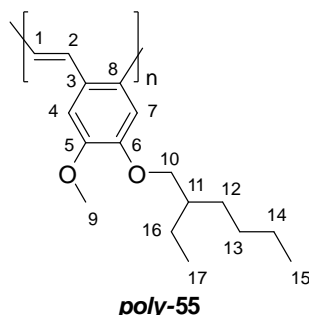
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.29 (s, 1-H₂), 7.09 (s, 3-H₂), 4.14 – 3.88 (m, 5-H₄), 1.94 - 1.76 (m, 7-H₂), 1.75-1.44 (m, 6-H₄, 8-H₄), 1.42-1.04 (m, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 0.90 (d, 13-H₆), 0.84 (d, 12-H₆, 12'-H₆) ppm.

³J_{13,7} = 6.7 Hz, ³J_{12,11} = 6.7 Hz.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): δ = 149.80 (4-C), 129.90 (2-C), 127.28 (1-C), 111.90 (3-C), 68.10 (5-C), 39.73 (6-C), 37.94 (8-C), 36.87 (9-C), 30.38 (7-C), 28.44 (11-C), 25.18 (10-C), 22.93, 22.85 (12-C, 12'-C), 19.89 (13-C) ppm.

GPC: M_n = 73 800 g/mol; M_w = 157 100 g/mol; PDI = 2.13.

- Poly[4-methoxy-5-(2'-ethyl)hexyloxy-1,2-phenylen vinylen] **poly-55**:

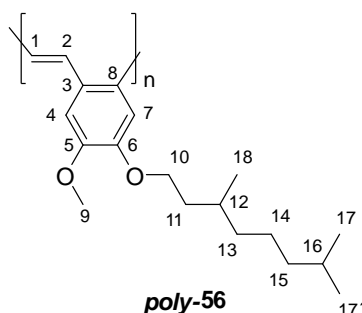


$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.32 (s, 1-H, 2-H), 7.09 (s, 4-H, 7-H), 3.92 - 3.72 (m, 9-H₃, 10-H₂), 1.78 – 1.64 (m, 11-H), 1.55 – 1.14 (m, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 16-H₂), 1.00 - 0.74 (m, 15-H₃, 17-H₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): δ = 150.12, 149.66 (5-C, 6-C), 129.84, 129.63 (3-C, 8-C), 127.41, 127.03 (1-C, 2-C), 111.36, 110.19 (4-C, 7-C), 72.21 (10-C), 56.51 (9-C), 39.96 (11-C), 30.92 (12-C), 29.48 (13-C), 24.26 (16-C), 23.47 (14-C), 14.29 (15-C), 11.29 (17-C) ppm.

GPC: M_n = 68 600 g/mol; M_w = 188 900 g/mol; PDI = 2.75.

- Poly[4-methoxy-5-(3',7'-dimethyl)octyloxy-1,2-phenylen vinylen] **poly-56**:

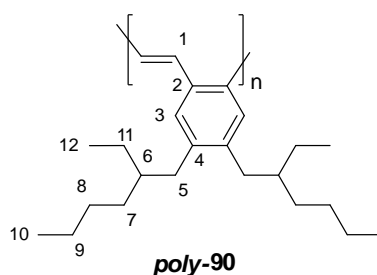


$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.31 (m, 1-H, 2-H), 7.08 (m, 4-H, 7-H), 4.07 – 3.90 (m, 10-H₂), 3.81 (s, 9-H₃), 1.91 - 1.73 (m, 12-H), 1.68-1.41 (m, 11-H₂, 16-H₂), 1.37-1.03 (m, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 0.93 – 0.78 (m, 17-H₃, 17'-H₃, 18-H₃) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): δ = 150.00, 149.31 (5-C, 6-C), 129.79, 129.61 (3-C, 8-C), 127.39, 127.10 (1-C, 2-C), 110.95, 109.98 (4-C, 7-C), 67.86 (10-C), 56.34 (9-C), 39.68 (11-C), 37.82 (13-C), 36.72 (14-C), 30.36 (12-C), 28.41 (16-C), 25.07 (15-C), 22.90, 22.80 (17-C, 17'-C), 19.85 (18-C) ppm.

GPC: M_n = 28 300 g/mol; M_w = 52 200 g/mol; PDI = 1.84.

- Poly[4,5-bis(2'-ethylhexyl)-1,2-phenylen vinylen] **poly-90**:

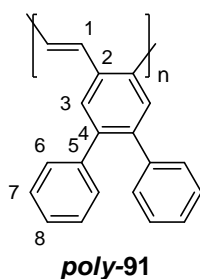


^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K): δ = 7.40 (s, 1- H_2), 7.37 (s, 3- H_2), 2.66-2.33 (m, 5- H_4), 1.66-1.48 (m, 6- H_2), 1.46-1.04 (m, 7- H_4 , 8- H_4 , 9- H_4 , 11- H_4), 1.00-0.66 (m, 10- H_6 , 12- H_6) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 300 K): δ = 140.45 (4-C), 133.92 (2-C), 128.54 (1-C), 128.07 (3-C), 40.94 (6-C), 37.52 (5-C), 32.96 (7-C), 29.26 (8-C), 25.98 (11-C), 23.55 (9-C), 14.31 (10-C), 11.11 (12-C) ppm.

GPC: M_n = 2 000 g/mol; M_w = 16 600 g/mol; PDI = 8.2.

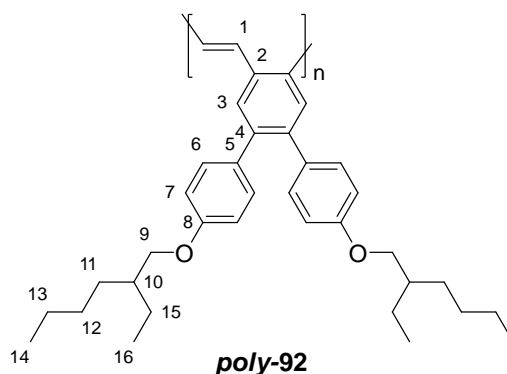
- Poly[4,5-bis(phenyl)-1,2-phenylen vinylen] **poly-91**:



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K): δ = 7.67-6.70 (m, 1-H₂, 3-H₂, 6-H₄, 7-H₄, 8-H₂) ppm.

GPC: M_n = 2 100 g/mol; M_w = 10 000 g/mol; PDI = 4.8

- Poly[4,5-bis(4',4''-di(2'-ethylhexyloxy)benzyl)-1,2-phenylen vinylen] **poly-92**:



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 7.63 (s, 3-H₂), 7.55 (s, 1-H₂), 7.17-6.87 (m, 6-H₄), 6.80-6.42 (m, 7-H₄), 3.97-3.37 (m, 9-H₄), 1.74-1.56 (m, 10-H₂), 1.56-1.07 (m, 11-H₄, 12-H₄, 13-H₄, 15-H₄), 1.00-0.65 (m, 14-H₆, 16-H₆) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): δ = 157.90 (8-C), 140.31 (4-C), 135.50 (2-C), 134.12 (5-C), 131.15 (6-C), 129.11 (3-C), 128.69 (1-C), 114.35 (7-C), 70.87 (9-C), 40.94 (6-C), 39.91 (10-C), 30.94, 29.52, 24.28, 23.47 (11-C, 12-C, 13-C, 15-C), 14.29 (14-C), 11.35 (16-C) ppm.

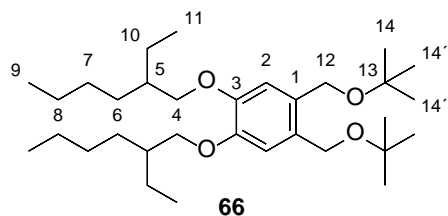
GPC: M_n = 1 400 g/mol; M_w = 3 700 g/mol; PDI = 2.65.

6.5 Trennung der Nebenprodukte

Zur Trennung und Charakterisierung der Nebenprodukte aus der *ortho*-PPV Synthese von Alkyloxy-substituierten Monomeren wird das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Toluol aufgenommen und vier Mal mit dest. Wasser gewaschen. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer entfernt und das ölige

Gemisch der Nebenprodukte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel voneinander getrennt.

6.5.1 Charakterisierung der Nebenprodukte und Zwischenstufen



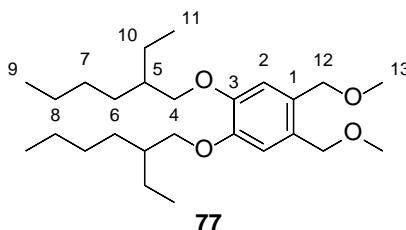
R_F : 0.36(*n*-Hex/EE = 20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.95 (s, 2- H_2), 4.45 (s, 12- H_4), 3.93 – 3.86 (m, 4- H_4), 1.77 (hept, 5- H_2), 1.61-1.23 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_4 , 10- H_4 , 14- H_3 , 14'- H_3 , 14''- H_3), 1.02-0.85 (m, 9- H_6 , 11- H_6) ppm.

$^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 148.70 (3-C), 130.00 (1-C), 115.09 (2-C), 73.25 (13-C), 71.86 (4-C), 61.61 (12-C), 39.68 (5-C), 30.70 (6-C), 29.23 (7-C), 27.82 (14-C, 14'-C, 14''-C), 24.02 (10-C), 23.19 (8-C), 14.16 (9-C), 11.23 (11-C) ppm.

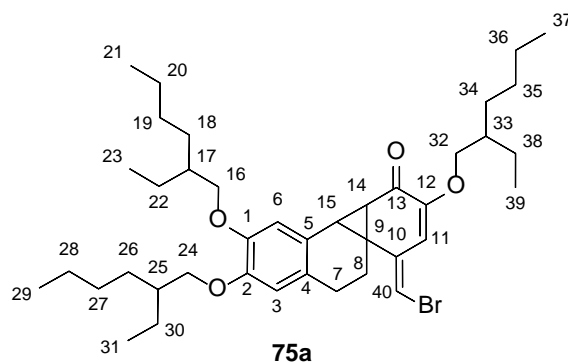
EI-MS m/z (%): 507 (8 $[\text{M}]^+$), 432 (4 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}]^+$), 376 (35 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}]^+$), 264 (25 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}]^+$), 152 (100 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 6.90 (s, 2- H_2), 4.44 (s, 12- H_4), 3.98 – 3.79 (m, 4- H_4), 3.38 (13- H_6), 1.75 (p, 5- H_2), 1.65-1.19 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_4 , 10- H_4), 1.00-0.83 (m, 9- H_6 , 11- H_6) ppm.

$^3J_{5,4} = 6.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 149.03$ (3-C), 128.97 (1-C), 114.94 (2-C), 72.91, 71.98 (4-C, 12-C), 58.13 (13-C), 39.78 (5-C), 30.75 (6-C), 29.28 (7-C), 24.07 (10-C), 23.22 (8-C), 14.22 (9-C), 11.30 (11-C) ppm.



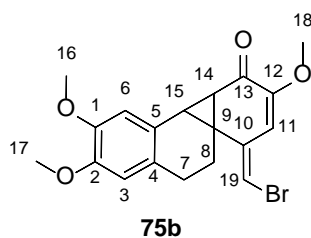
R_F : 0.28(n -Hex/EE = 20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 6.71$ (s, 6-H), 6.58 (s, 3-H), 6.43 (s, 11-H), 6.38 (s, 40-H), 3.93 – 3.66 (m, 16-H₂, 24-H₂, 32-H₂), 2.77 (d, 14-H), 2.73-2.52 (m, 7-H₂), 2.50 (d, 15-H), 2.30- 2.07 (m, 8-H₂), 1.80 – 1.65 (m, 17-H, 25-H, 33-H), 1.59-1.19 (m, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂, 22-H₂, 26-H₂, 27-H₂, 28-H₂, 30-H₂, 34-H₂, 35-H₂, 36-H₂, 38-H₂), 1.00-0.77 (m, 21-H₃, 23-H₃, 29-H₃, 31-H₃, 37-H₃, 39-H₃) ppm.

$^3J_{14,15} = 3.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 189.70$ (13-C), 150.44 (12-C), 148.36 (1-C, 2-C), 138.93 (10-C), 126.21 (4-C), 125.84 (5-C), 114.62, 114.59 (3-C, 6-C), 109.47 (11-C), 103.19 (40-C), 72.16, 72.08 (16-C, 24-C), 71.27 (32-C), 39.78, 39.71, 39.02, (17-C, 25-C, 33-C), 36.00 (14-C), 34.95 (15-C), 32.98 (9-C), 30.72, 30.59, 30.54 (18-C, 26-C, 34-C), 29.27, 29.23, 29.19 (19-C, 27-C, 35-C), 25.24 (7-C), 24.04, 23.95, 23.91 (22-C, 30-C, 38-C), 23.21, 23.16 (20-C, 28-C, 36-C), 23.14 (8-C), 14.21 (21-C, 29-C, 37-C), 11.29, 11.25, 11.11 (23-C, 31-C, 39-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 684 (16 $[M]^+$), 606 (48 $[M-Br]^+$), 494 (15 $[M-Br-C_8H_{17}]^+$), 382 (15 $[M-Br-2C_8H_{17}]^+$), 270 (26 $[M-Br-3C_8H_{17}]^+$), 80 (100 $[Br]^+$).



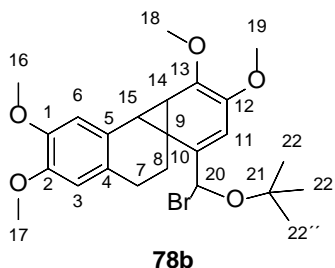
R_F: 0.49 (PE/EE = 1:1).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K): δ = 6.72 (s, 6-H), 6.61 (s, 3-H), 6.46 (s, 11-H), 6.45 (s, 19-H), 3.79 (s, 17-H₃), 3.77 (s, 16-H₃), 3.76 (s, 18-H₃), 2.73 – 2.67 (m, 14-H, 7a-H), 2.54 – 2.61 (m, 7b-H), 2.50 (d, 15-H), 2.26– 2.20 (m, 8a-H), 2.17 – 2.13 (m, 8b-H) ppm.

³J_{14,15} = 4.0 Hz.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, 300 K): δ = 189.53 (13-C), 151.14 (12-C), 148.24 (2-C), 148.11 (1-C), 139.01 (10-C), 126.43 (4-C), 126.37 (5-C), 112.59 (3-C, 6-C), 109.13 (11-C), 103.82 (19-C), 56.29, 56.28 (16-C, 17-C), 55.86 (18-C), 36.21 (14-C), 35.05 (15-C), 33.38 (9-C), 25.43 (7-C), 23.31 (8-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 390 (36 $[M]^+$), 375 (8 $[M-CH_3]^+$), 361 (2 $[M-OCH_3]^+$), 311 (100 $[M-Br]^+$), 283 (64 $[M-Br-2CH_3]^+$).



R_F: 0.73 (PE/EE = 1:1).

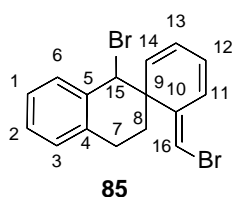
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 6.73 (s, 6-H), 6.59 (s, 3-H), 6.04 (s, 11-H), 5.71 (s, 20-H), 3.83 (s, 17-H₃), 3.80 (s, 16-H₃), 3.74 (s, 19-H₃), 3.35 (s, 18-H₃), 2.75 – 2.55

(m, 7-H₂), 2.16 (d, 14-H), 2.12 – 1.97 (m, 8-H₂, 15-H), 1.22 (s, 22-H₃, 22'-H₃, 22''-H₃) ppm.

$^3J_{14,15} = 5.0$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): $\delta =$ 156.07 (12-C), 147.63 (1-C), 146.09 (2-C), 139.79 (10-C), 128.38 (5-C), 125.47 (4-C), 112.19 (3-C), 111.64 (6-C), 98.21 (20-C), 98.05 (11-C), 97.48 (13-C), 74.74 (21-C), 56.15, 56.03 (16-C, 17-C), 55.18 (19-C), 49.88 (18-C), 31.29 (14-C), 30.49 (9-C), 29.94 (22-C, 22'-C, 22''-C), 28.14 (15-C), 25.86 (7-C), 22.60 (8-C) ppm.

EI-MS m/z (%): 478 (10 [M]⁺), 392 (15 [M-CH₃-C₄H₉O]⁺), 311 (100 [M-Br-CH₃-C₄H₉O]⁺), 283 (68 [M-Br-3CH₃-C₄H₉O]⁺).



¹H-NMR (THF-d₈, 600 MHz, 243 K): $\delta =$ 7.34 – 6.98 (m, 1-H, 2-H, 3-H, 6-H), 6.55 (s, 11-H), 6.52 (s, 16-H), 6.18 (s, 12-H), 6.09 (s, 13-H, 14-H), 5.19 (15-H), 3.58 (s, 17-H₃), 3.29 – 3.02 (m, 7-H₂), 2.63 (s, 8a-H), 1.70 (s, 8b-H) ppm.

¹³C-NMR (THF-d₈, 600 MHz, 243 K): $\delta =$ 143.21 (10-C), 137.65 (4-C), 134.28 (5-C), 132.42 (14-C), 131.76 (6-C), 129.77 (3-C), 128.90, 126.65 (1-C, 2-C), 126.25 (13-C), 125.84 (12-C), 124.29 (11-C), 110.48 (16-C), 60.94 (15-C), 46.35 (9-C), 25.01 (10-C), 24.55 (8-C) ppm.

6.6 Probenpräparation für die Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen

Für die *in-situ* Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen der Polymerisation wurden, um eine inerte Atmosphäre im Röhrchen zu gewährleisten, NMR-Röhrchen mit einem Gewinde und Deckel mit Septum verwendet.

Das Monomer (1 Äq.) wird im NMR-Röhrchen mit einer Kanüle zum Inertgasanschluss mindestens drei Mal entgast und mit Stickstoff geflutet. Durch das Septum wird absolutes und entgastes THF-d₈ zugegeben und das Monomer durch Mischen auf einem Vortexer gelöst. Die klare Monomer-Lösung wird in einer Kältemischung aus Ethanol und flüssigem Stickstoff unter N₂-Atmosphäre auf -90°C gekühlt. In einem 10 mL Schlenkfinger wird das Kalium-*tert*-butanolat (4 Äq.) vorgelegt und mindestens drei Mal engast und mit Stickstoff geflutet. Zu der Base wird absolutes und entgastes THF-d₈ gegeben und die weiße Suspension auf einem Vortexer homogenisiert. Anschließend wird die Basen-Suspension, um ein Abkühlen der Basenlösung zu erzielen, mit Hilfe einer Kanüle vorsichtig am Rand des Röhrchens zur kalten Monomer-Lösung überführt. Es bildet sich zunächst ein 2 Phasen-Gemisch im NMR-Röhrchen. Das Mischen der Reaktanden erfolgt auf einem Vortexer, dazu wird das NMR-Röhrchen aus dem Kältebad herausgenommen und für ca. 3 Sekunden auf dem Vortexer vermischt und zügig zurück in die Kältemischung überführt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis sich eine homogene Phase bildet (ca. 8 bis 10 Mal). Daraufhin wird die Kanüle mit Inertgasanschluss aus dem NMR-Röhrchen herausgenommen und der Deckel zusätzlich mit Parafilm verschlossen.

Die so präparierte Probe wird nun in einen auf -90°C bzw. -80 °C vorgekühlten NMR-Spektrometer (600 MHz) überführt und analysiert. Im Folgenden sind die Präparationen der Tieftemperatur-NMR-Proben für die Monomere 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43** und 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83** aufgeführt.

Umsetzung von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43:**

Im NMR-Röhrchen werden 50 mg (0.096 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzol **43** in 0.3 mL abs. THF-d₈ gelöst und mit 43 mg (0.38 mmol, 4 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat in 0.5 mL abs. THF-d₈ bei -90°C vermischt und in einen auf -90°C vorgekühlten NMR-Spektrometer überführt und analysiert.

Umsetzung von 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83**:

Im NMR-Röhrchen werden 42 mg (0.16 mmol, 1 Äq.) 1,2-Bis(brommethyl)benzol **83** in 0.5 mL abs. THF- d_8 gelöst und mit 72 mg (0.64 mmol, 4 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat in 0.5 mL abs. THF- d_8 bei -90°C vermischt und in einen auf -80°C vorgekühlten NMR-Spektrometer überführt und analysiert.

6.7 Herstellung organischer Leuchtdioden

In dieser Arbeit wurden Leuchtdioden, sofern nicht anders beschrieben mit nur *einer* organischen Funktionsschicht - dem PPV - verwendet. Es wurden kommerziell erhältliche ITO-Glassubstrate (Kintec company, 10ohm/sq ITO coated polished glass, Japan LCD polished grade, Size: 24.9mm x 24.9mm x 1.1mm) eingesetzt. Die balkenförmige ITO-Anodenstruktur wurde durch photolithographische Strukturierung erzielt. Das allgemeine Bauteil-Layout ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

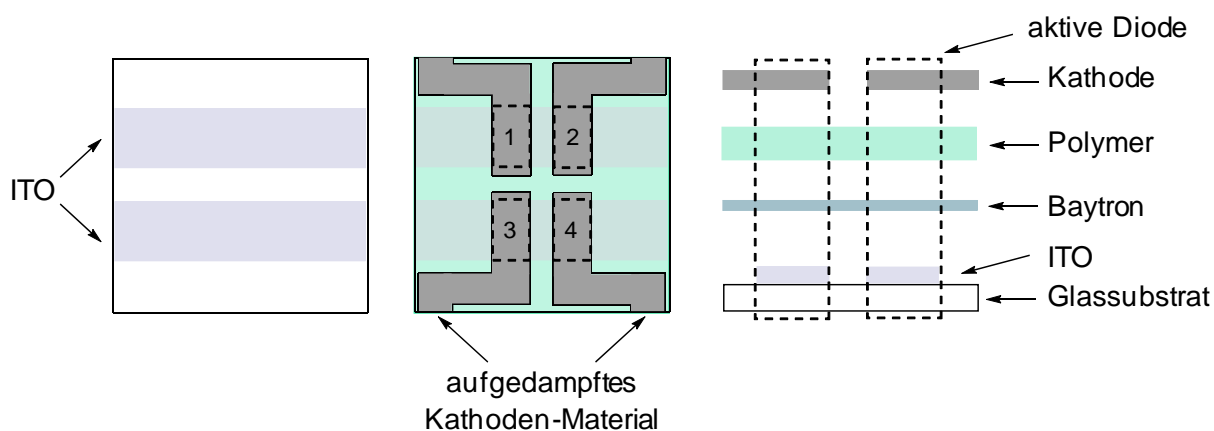


Abbildung 6.1: Schematisches Bauteil-Layout der verwendeten Substrate mit 4 aktiven Pixel. Links: balkenförmige Struktur der verwendeten, kommerziell erhältlichen ITO-Glassubstrate. Mitte: L-förmige Struktur der aufgedampften Kathode, die zu vier aktiven Pixel führt. Rechts: Seitenansicht des fertigen Bauteils.

Alle folgenden Arbeitsschritte wurden im Reinraum (2017 erreichte Reinraumklasse (nach ISO-14644-1): ISO-6) am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt.

Reinigung der Substrate:

Bevor weitere aktive Schichten auf die ITO-Substrate aufgebracht werden, müssen die Substrate folgender Standardreinigungsprozedur unterzogen werden, um Schmutz und Staubpartikel von der Oberfläche zu entfernen:

- 1) Reinigung in einer Seifenlösung mit einem Wattestäbchen
- 2) Jeweils 15 Min in a) dest. Wasser, b) Aceton und c) Isopropanol im Ultraschallbad bei Raumtemperatur
- 3) Trocknen im Stickstoffstrom

Anschließend wurde das gereinigte ITO-Glassubstrat im Plasmaofen (Typ: Tetra 30 der Firma Diener electronics GmbH) für 5 Min mit O₂ behandelt, wodurch zum einen die Oberfläche von absorbierten organischen Verunreinigungen befreit wird und zum anderen die Austrittsarbeit der Anode erhöht wird.^[165]

Rotationsbeschichtung der Polymere:

Zur Glättung der rauen ITO-Schicht und zur weiteren Erhöhung der Austrittsarbeit wird im nächsten Schritt zuerst eine wässrige PEDOT:PSS(1:6)-Schicht (Baytron®) der Firma Heraeus (AI 4083) mit einem Spincoater (Typ: Spin 150 der Firma SPS-Europe B.V.) mit 4000 rpm für 60 sec aufgebracht.^[20] Dabei wird die fertige Lösung zunächst filtriert, um eingetrocknete und agglomerierte Partikel zu entfernen (Polyvinylidenfluorid(PVDF)-Filter mit einer Porengröße von 0.22 µm). Zur Entfernung des Restwassers werden die Substrate bei 135°C für 20 Min getrocknet.

Die mit PEDOT:PSS beschichteten Substrate werden in die Glovebox eingeschleust und alle weiteren Schritte unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Die PPV-Derivate werden in wasserfreiem Toluol bzw. Chlorbenzol gelöst und filtriert (Polytetrafluorethen(PTFE)-Filter, Porengröße 0.45 µm). Anschließend werden mithilfe der Rotationsbeschichtung 270 µL der Polymerlösung auf dem Substrat verteilt und die Substrate auf einer Heizplatte für 15 Min bei 115°C getrocknet. Alle Parameter der verschiedenen Rotationsbeschichtungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die angegebene Schichtdicke entspricht dem Mittelwert aus 3 Messungen, die tatsächliche Schichtdicke wird an jedem Substrat ermittelt.

Tabelle 6.2: Parameter der Rotationsbeschichtung für die verwendeten Polymere.

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration [mg/mL]	Geschwindigkeit der Rotation [rpm]	Dauer der Rotation [s]	Schichtdicke [nm]
PEDOT:PSS	Wasser	-	4000	60	25 ± 1,3
<i>poly-43</i> (RT) ^a	Toluol	15	800	20	58 ± 1,3
<i>poly-43</i> (45°C) ^a	Toluol	15	800	20	64 ± 2,6
<i>poly-43</i> (RT) ^a	Toluol	31	2000	30	203 ± 4,8
<i>poly-43</i> (RT) ^a	Chlorbenzol	30	1000	30	186 ± 3,0
			1500	30	148 ± 6,3
			2000	30	136 ± 2,6
<i>poly-90</i> ^a	Toluol	15	800	20	101 ± 1,3
<i>poly-90</i> ^a	Toluol	30	2000	30	160 ± 2,2
<i>poly-90</i> ^a	Chlorbenzol	30	1000	30	154 ± 6,0
			1500	30	132 ± 8,9
			2000	30	115 ± 1,1
<i>poly-105</i> ^a	Toluol	2.5	1500	30	38 ± 6,0

^aalle PPV-Derivate werden nach der angegebenen Rotationsgeschwindigkeit und Zeit weitere 40 Sekunden bei 4000 rpm als zusätzlicher Trocknungsschritt rotiert.

Thermisches Bedampfen:

Zum Aufdampfen von Metallen (Ca, Al) oder kleinen organischen Verbindungen (TPBi 5, LiF) wird eine Hochvakuum-Aufdampfanlage verwendet (Typ: MB-Pro Vap-3 der Firma MBraun). Die Strukturierung der Substrate wird über die entsprechende Maske am rotierenden Probenhalter erzeugt. Das Material wird mit stromgeregelten Widerstandsverdampfern sublimiert und die Dicke der sublimierten Schicht über eine Referenzmessung mit Schwingquarz gemessen. Die Aufdampfrate wird in Å/s angegeben und über die Stromleistung eingestellt.

7 Anhang

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **1977**, 39, 1098-1101.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
- [3] N. H. Jr., S. F. Bevacqua, *Applied Physics Letters* **1962**, 1, 82-83.
- [4] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanon, *Applied Physics Letters* **1968**, 13, 91-92.
- [5] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 38, 2042-2043.
- [6] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Physical Review Letters* **1965**, 14, 229-231.
- [7] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 913-915.
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539-541.
- [9] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, 428, 911-918.
- [10] C. D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, 421, 829-833.
- [11] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 357, 477-479.
- [12] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 336-347.
- [13] <https://lichtnet.de/lichtquelle-der-zukunft/>, (Abgerufen am 4.03.2017).
- [14] T. Nagatomo, Y. Maruta, O. Omoto, *Thin Solid Films* **1990**, 192, 17-25.
- [15] Y. Yang, Q. Huang, A. W. Metz, J. Ni, S. Jin, T. J. Marks, M. E. Madsen, A. DiVenere, S. T. Ho, *Advanced Materials* **2004**, 16, 321-324.
- [16] Z. B. Wang, M. G. Helander, QiuJ, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, WangS, Z. W. Liu, Z. H. Lu, *Nat Photon* **2011**, 5, 753-757.
- [17] M. G. Helander, Z.-B. Wang, M. T. Greiner, Z.-W. Liu, J. Qiu, Z.-H. Lu, *Advanced Materials* **2010**, 22, 2037-2040.
- [18] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, T.-W. Lee, *Nat Photon* **2012**, 6, 105-110.
- [19] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, 273, 884-888.
- [20] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 1679-1681.
- [21] A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synthetic Metals* **2000**, 111-112, 139-143.
- [22] N. K. Patel, S. Cina, J. H. Burroughes, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2002**, 8, 346-361.
- [23] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 174-176.
- [24] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 3096-3098.
- [25] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4971-5004.

- [26] J. Shinar, *Organic Light-Emitting Devices: a survey*, Springer-Verlag, New York, USA, **2004**.
- [27] J. C. Scott, G. G. Malliaras, *Chemical Physics Letters* **1999**, 299, 115-119.
- [28] H. Bässler, *physica status solidi (b)* **1993**, 175, 15-56.
- [29] J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Cornil, D. A. Dos Santos, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **1999**, 44, 341-355.
- [30] W. Büttling, *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [31] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 5048-5051.
- [32] KollerD.M, HohenauA, DittlbacherH, GallerN, ReilF, AusseneggF.R, LeitnerA, ListE.J.W, KrennJ.R, *Nat Photon* **2008**, 2, 684-687.
- [33] H. Becker, S. E. Burns, R. H. Friend, *Physical Review B* **1997**, 56, 1893-1905.
- [34] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Applied Physics Letters* **1994**, 65, 807-809.
- [35] S. A. V. Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 2160-2162.
- [36] Y.-T. Chang, J.-K. Chang, Y.-T. Lee, P.-S. Wang, J.-L. Wu, C.-C. Hsu, I. W. Wu, W.-H. Tseng, T.-W. Pi, C.-T. Chen, C.-I. Wu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 10614-10622.
- [37] Y. Yang, Q. Pei, *Journal of Applied Physics* **1995**, 77, 4807-4809.
- [38] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* **1995**, 267, 1332-1334.
- [39] T. Matsushima, M. Takamori, Y. Miyashita, Y. Honma, T. Tanaka, H. Aihara, H. Murata, *Organic Electronics* **2010**, 11, 16-22.
- [40] J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohriegl, *Synthetic Metals* **1997**, 91, 223-228.
- [41] Z.-Y. Liu, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, H.-F. Meng, S.-F. Horng, Y.-H. Wu, S.-H. Chen, *Synthetic Metals* **2011**, 161, 426-430.
- [42] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, H. Bässler, *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 3711-3719.
- [43] J. Xueyin, Z. Zhilin, Z. Weiming, Z. Wenqing, Z. Buxin, X. Shaohong, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2000**, 33, 473.
- [44] M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9, 429-442.
- [45] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polymer International* **2006**, 55, 572-582.
- [46] D. Volz, M. Wallesch, C. Flechon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Brase, T. Baumann, *Green Chemistry* **2015**, 17, 1988-2011.
- [47] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 6392-6407.
- [48] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B.-K. Choi, P.-S. Ahn, *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 093512.
- [49] M. Zhu, C. Yang, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 4963-4976.
- [50] C.-H. Wu, C.-H. Chien, F.-M. Hsu, P.-I. Shih, C.-F. Shu, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 1464-1470.
- [51] C. H. Chen, C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 3711-3713.
- [52] M. Ichimura, S.-H. Noh, T. Ishibashi, N. Ueda, S.-i. Tamura, Vol. 5937, **2005**, pp. 593703-593703-593712.

-
- [53] S. Lee, S.-O. Kim, H. Shin, H.-J. Yun, K. Yang, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, Y.-H. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14321-14328.
- [54] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 4-6.
- [55] H. Fukagawa, T. Shimizu, H. Hanashima, Y. Osada, M. Suzuki, H. Fujikake, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5099-5103.
- [56] Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 017404.
- [57] A. Chaskar, H.-F. Chen, K.-T. Wong, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3876-3895.
- [58] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2943-2970.
- [59] X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 8484-8575.
- [60] A. Chihaya, *Japanese Journal of Applied Physics* **2014**, *53*, 060101.
- [61] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- [62] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 9580-9582.
- [63] T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 264-269.
- [64] J. L. Segura, *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 319-344.
- [65] X.-C. Li, T.-M. Yong, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 437-438.
- [66] C. Hochfilzer, S. Tasch, B. Winkler, J. Huslage, G. Leising, *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1271-1272.
- [67] M. Suzuki, S. Tokito, F. Sato, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, T. Yamaguchi, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 103507.
- [68] J. K. Kallitsis, K. G. Gravalos, A. Hilberer, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2989-2996.
- [69] J. Bisberg, W. J. Cumming, R. A. Gaudiana, K. D. Hutchinson, R. T. Ingwall, E. S. Kolb, P. G. Mehta, R. A. Minns, C. P. Petersen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 386-389.
- [70] F. Garten, A. Hilberer, F. Cacialli, E. Esselink, Y. van Dam, B. Schlattmann, R. H. Friend, T. M. Klapwijk, G. Hadziioannou, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 127-131.
- [71] A. K. Palai, S. K. Rath, R. Srivastava, M. N. Kamalasanan, M. Patri, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 2988-2998.
- [72] S. Zheng, J. Shi, R. Mateu, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1814-1817.
- [73] X.-C. Li, A. B. Holmes, A. Kraft, S. C. Moratti, G. C. W. Spencer, F. Cacialli, J. Gruner, R. H. Friend, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 2211-2212.
- [74] H. P. Rathnayake, A. Cirpan, P. M. Lahti, F. E. Karasz, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 560-566.
- [75] A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897-1091.
- [76] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 36-37.
- [77] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 402-428.
- [78] G. Grem, G. Leising, *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 4105-4110.
- [79] U. Scherf, K. Müllen, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, *12*, 489-497.

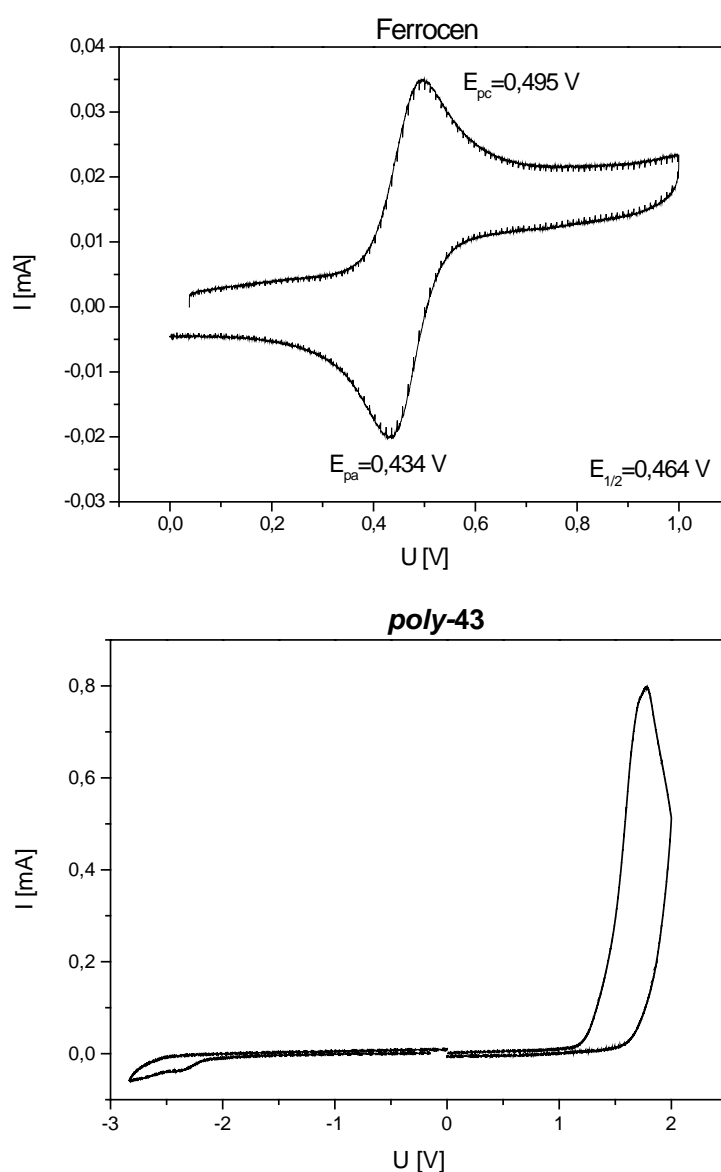
- [80] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Advanced Materials* **1995**, 7, 292-295.
- [81] J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synthetic Metals* **1994**, 67, 181-185.
- [82] J. H. U. S. G. Grem; C. Paar; J. Stampfl; G. Leising, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 2-4.
- [83] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 629-631.
- [84] U. Scherf, E. J. W. List, *Advanced Materials* **2002**, 14, 477-487.
- [85] Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, 210, 1580-1590.
- [86] L.-H. Xie, C.-R. Yin, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, W. Huang, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 1192-1264.
- [87] M. Knaapila, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, 25, 1090-1108.
- [88] S. Inagi, T. Fuchigami, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, 35, 854-867.
- [89] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 1832-1908.
- [90] S. Y. Cho, A. C. Grimsdale, D. J. Jones, S. E. Watkins, A. B. Holmes, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 11910-11911.
- [91] X. Zhang, H. Tian, Q. Liu, L. Wang, Y. Geng, F. Wang, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, 4332-4335.
- [92] S. Xu, E. H. Kim, A. Wei, E.-i. Negishi, *Science and Technology of Advanced Materials* **2014**, 15, 044201.
- [93] C. Liu, A. Repoley, B. Zhou, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 7268-7272.
- [94] F. Babudri, A. Cardone, G. M. Farinola, F. Naso, T. Cassano, L. Chiavarone, R. Tommasi, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 1621-1627.
- [95] Y. Lee, Y. Liang, L. Yu, *Synlett* **2006**, 2006, 2879-2893.
- [96] F. Koch, W. Heitz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 1531-1544.
- [97] K. B. W. A. W. Cooke, *Macromolecules* **1991**, 24, 1404-1407.
- [98] C.-Y. Yu, J. W. Kingsley, D. G. Lidzey, M. L. Turner, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 1889-1892.
- [99] H. Weychardt, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, 27, 1479-1485.
- [100] F. C. Krebs, R. B. Nyberg, M. Jørgensen, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 1313-1318.
- [101] R. G. Z. R. A. Wessling, US patent 3,401,152, **1968**.
- [102] A. Henckens, I. Duyssens, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. J. Cleij, *Polymer* **2006**, 47, 123-131.
- [103] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, 4, 1337-1349.
- [104] F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synthetic Metals* **1995**, 69, 509-510.
- [105] E. Kesters, S. Gillissen, F. Motmans, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Macromolecules* **2002**, 35, 7902-7910.
- [106] L. Hontis, M. Van Der Borgh, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1999**, 40, 6615-6617.

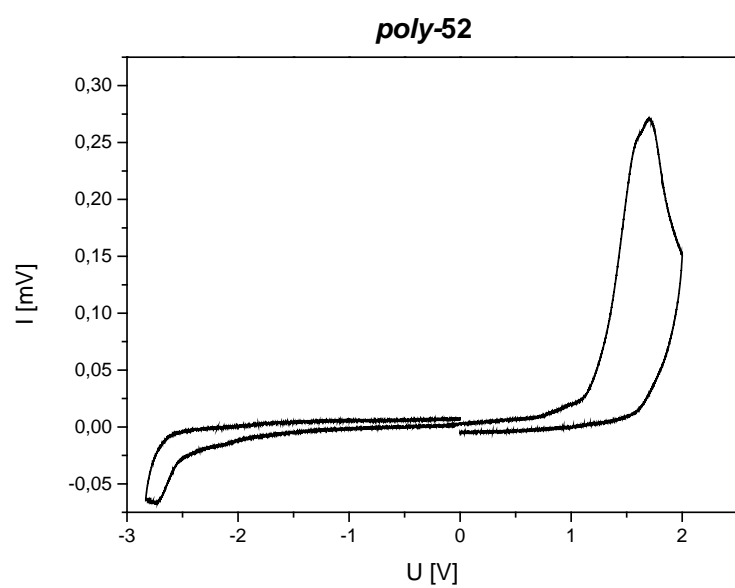
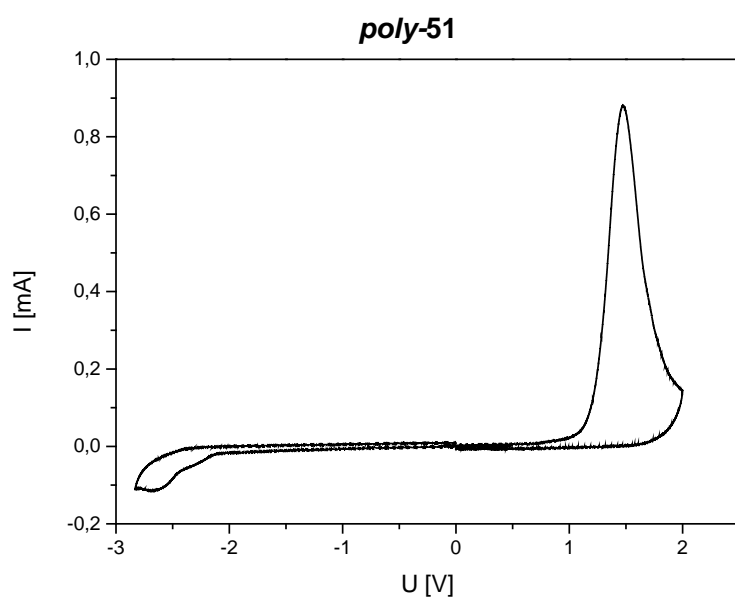
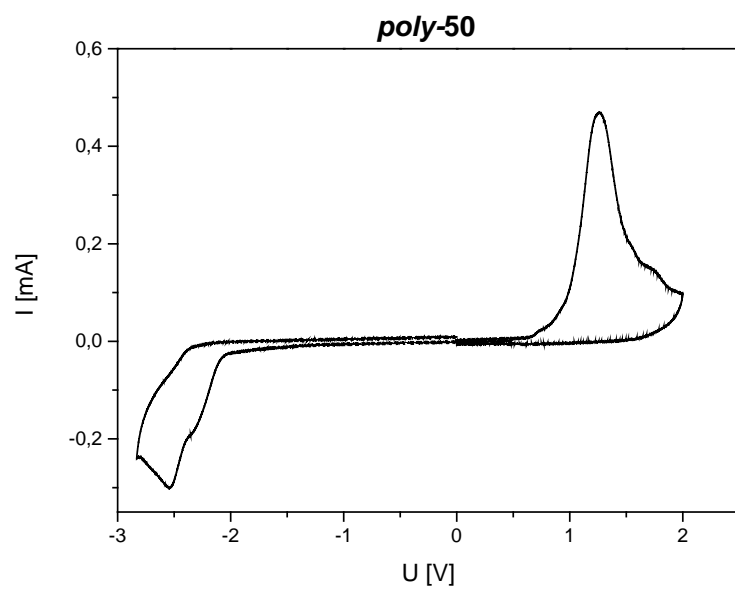
-
- [107] I. Cosemans, L. Hontis, D. Van Den Berghe, A. Palmaerts, J. Wouters, T. J. Cleij, L. Lutsen, W. Maes, T. Junkers, D. J. M. Vanderzande, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7610-7616.
- [108] M. Van Der Borgh, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **2000**, *41*, 2743-2753.
- [109] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 78-83.
- [110] T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel, M. Rehahn, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842-8854.
- [111] T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1295-1322.
- [112] L. Hontis, V. Vrindts, D. Vanderzande, L. Lutsen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3035-3044.
- [113] T. Schwalm, M. Rehahn, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3921-3928.
- [114] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 567-570.
- [115] J. D. Nikolić, S. Wouters, J. Romanova, A. Shimizu, B. Champagne, T. Junkers, D. Vanderzande, D. Van Neck, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, S. Catak, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 19176-19185.
- [116] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925-4932.
- [117] A. Gassmann, S. V. Yampolskii, A. Klein, K. Albe, N. Vilbrandt, O. Pekkola, Y. A. Genenko, M. Rehahn, H. von Seggern, *Materials Science and Engineering: B* **2015**, *192*, 26-51.
- [118] A. Fleissner, K. Stegmaier, C. Melzer, H. von Seggern, T. Schwalm, M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 4288-4298.
- [119] T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 237-255.
- [120] B. S. Chuah, F. Cacialli, D. A. dos Santos, N. Feeder, J. E. Davies, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, J. L. Brédas, *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 935-936.
- [121] M. R. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1275-1276.
- [122] J. Sun, L. P. Sanow, S.-S. Sun, C. Zhang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4247-4254.
- [123] N. Zaquen, K. Verstraete, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Junkers, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 4771-4781.
- [124] H. M. Zhigang Rick Li, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press, **2006**.
- [125] N. Vilbrandt, A. Gassmann, H. von Seggern, M. Rehahn, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1674-1680.
- [126] J. A. Mikroyannidis, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1865-1871.
- [127] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, *17*, 339-345.
- [128] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6715-6720.
- [129] L. O. Peres, H. Varela, J. R. Garcia, M. R. Fernandes, R. M. Torresi, F. C. Nart, J. Gruber, *Synthetic Metals* **2001**, *118*, 65-70.
- [130] B. Xu, J. Zhang, Y. Pan, Z. Peng, *Synthetic Metals* **1999**, *107*, 47-51.
- [131] T. Ohnishi, S. Doi, Y. Tsuchida, T. Noguchi, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1997**, *44*, 1253-1257.

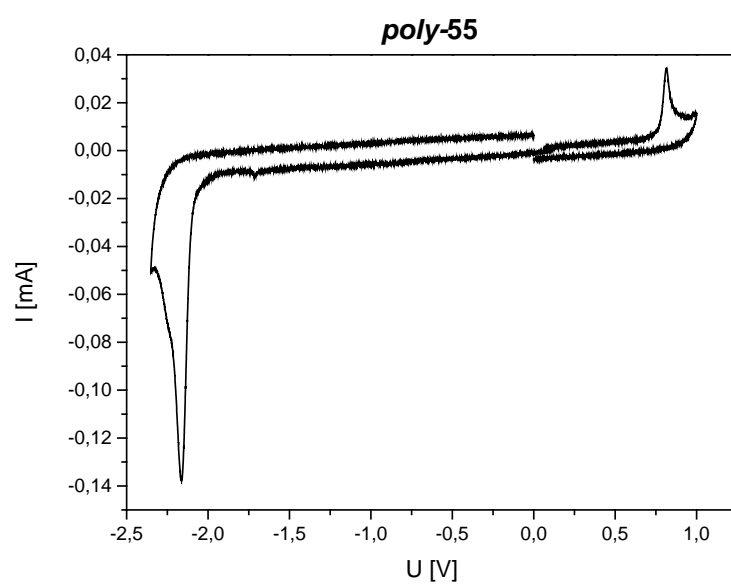
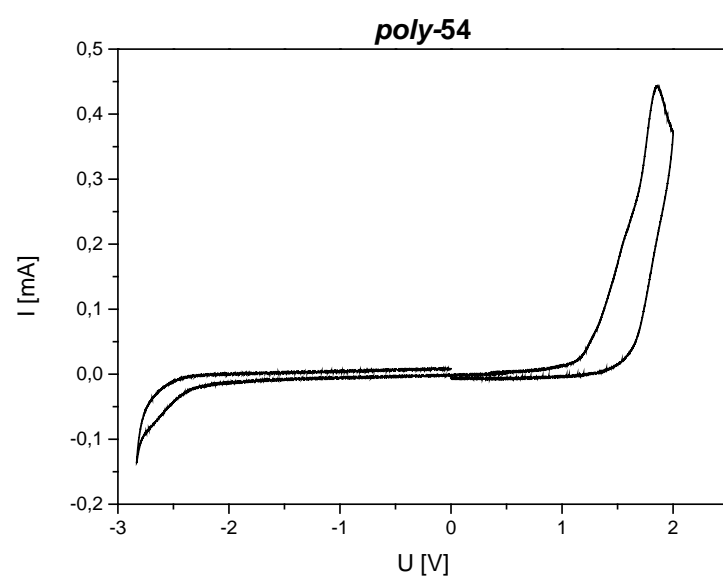
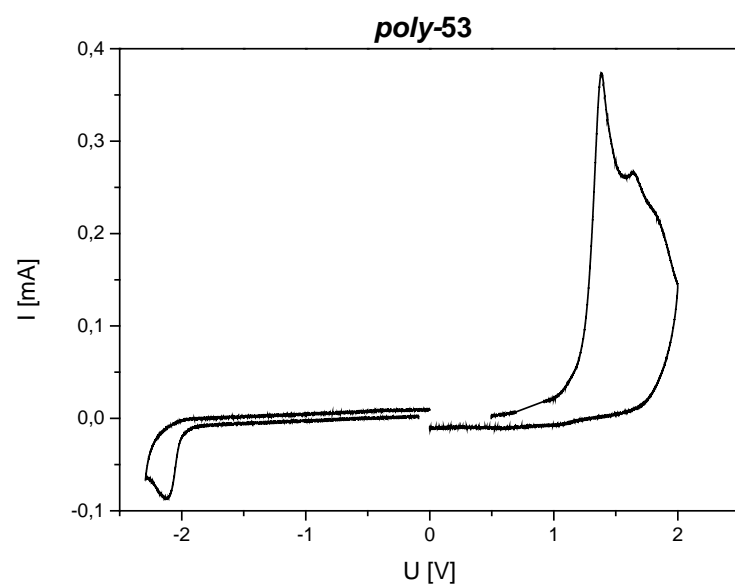
-
-
- [132] T. Ahn, M. S. Jang, H.-K. Shim, D.-H. Hwang, T. Zyung, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3279-3285.
- [133] L. Liao, Y. Pang, L. Ding, F. E. Karasz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 2650-2658.
- [134] S. Kuch, *Dissertation in Vorbereitung*, TU-Darmstadt
- [135] T. Wiesner, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2016**.
- [136] T. Schwalm, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 33-38.
- [137] S. Horst, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2005**.
- [138] D. E. Pearson, C. A. Buehler, *Chemical Reviews* **1974**, *74*, 45-86.
- [139] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 188-193.
- [140] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, in *Photoresponsive Polymers II* (Eds.: S. R. Marder, K.-S. Lee), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 1-86.
- [141] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2367-2371.
- [142] D. Baran, A. Balan, S. Celebi, B. Meana Esteban, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, L. Toppare, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2978-2987.
- [143] C.-Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3323-3331.
- [144] J.-L. Bredas, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 17-19.
- [145] K. Chino, T. Takata, T. Endo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1555-1563.
- [146] L. A. Errede, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 949-954.
- [147] L. A. Errede, US patent 3,242,205, **1966**.
- [148] R. N. McDonald, D. G. Frickey, G. M. Muschik, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 1304-1307.
- [149] R. N. McDonald, D. G. Frickey, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5315-5316.
- [150] M. Ohkita, K. Sano, S. Dohba, Y. Fujita, T. Suzuki, T. Tsuji, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, 1971-1975.
- [151] P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 5422-5429.
- [152] S.-B. Li, X.-H. Zhu, L. Zhao, C. Tang, Z. Ma, T.-C. Li, Q.-L. Fan, W. Wei, Y. Cao, W. Huang, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 4124-4130.
- [153] V. Bhalla, R. Tejpal, M. Kumar, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 10182-10188.
- [154] Y. Zhang, J. Peng, Y. Mo, Y. Cao, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5170-5172.
- [155] N. Vilbrandt, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [156] A. Delmotte, M. Biesemans, M. Gielen, J. Gu, B. Van Mele, *Polymer* **1996**, *37*, 5395-5399.
- [157] V. Rittscher, S. Kuch, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37*, 814-819.
- [158] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [159] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2453-2455.

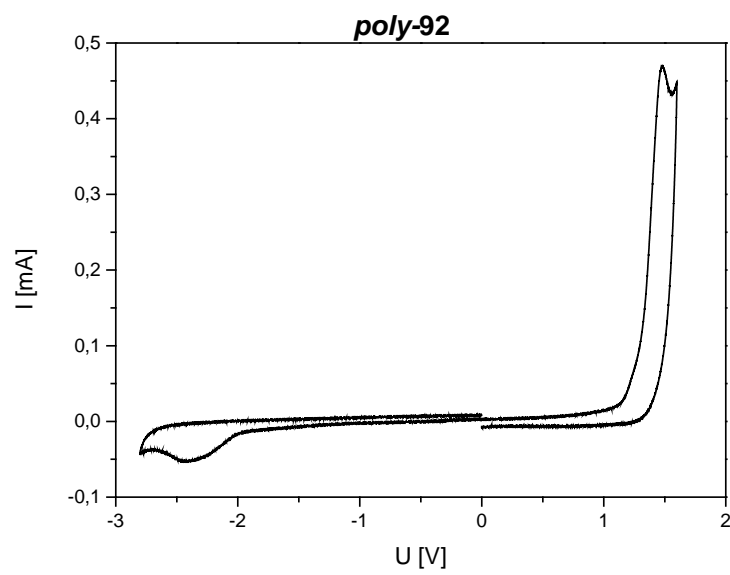
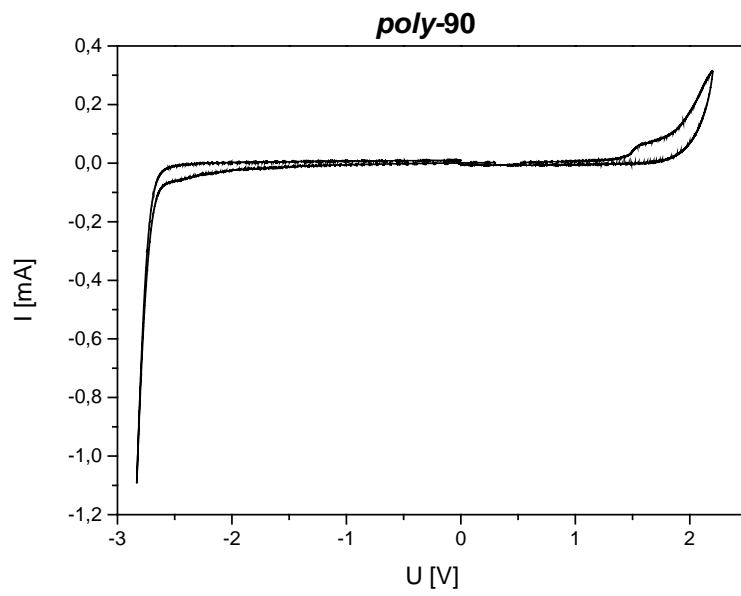
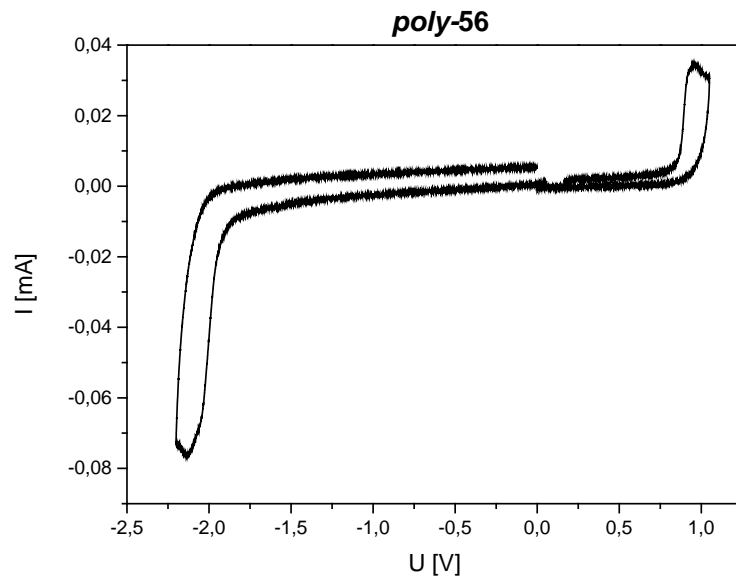
- [160] C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72, 8308-8318.
- [161] X. Meng, Q. Xu, W. Zhang, Z. a. Tan, Y. Li, Z. Zhang, L. Jiang, C. Shu, C. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 5966-5973.
- [162] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 5, 386-388.
- [163] N. Garg, T. R. Lee, *Synlett* **1998**, 09, 310-312.
- [164] E. Tayama, K. Takedachi, H. Iwamoto, E. Hasegawa, *Tetrahedron Letters* **2012**, 53, 1373-1375.
- [165] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, 295-298.

7.1 Cyclovoltammogramme









Valentina Krupp

Bahnhofplatz 5

84453 Mühldorf am Inn

13. Juni 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Unterschrift



Valentina Krupp

Bahnhofplatz 5

84453 Mühldorf am Inn

13. Juni 2018

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Unterschrift



Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Valentina Krupp (geb. Rittscher)
Adresse	Bahnhofplatz 5, 84453 Mühldorf am Inn
Geburtsdatum	25.12.1986
Geburtsort	Jessil, Kasachstan
Staatsangehörigkeit	Deutsch

AKADEMISCHER WERDEGANG

- seit 09/2013 **Promotion | wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Technische Universität Darmstadt
Makromolekulare Chemie | AK Prof. Dr. M. Rehahn
- Ausarbeitung der Dissertation zum Thema: „*Poly(ortho-phenylen vinylene) als neue Emitter-Materialien in Polymer-basierten organischen Leuchtdioden.*“
 - Betreuung von Studierenden in diversen Praktika
 - Erstellen und Betreuung von Übungen und Klausuren
- 04/2011-07/2013 **Masterstudium in der Chemie**
Technische Universität Darmstadt
Thema der Abschlussarbeit: „*Synthese und Charakterisierung von Poly(hydrocarbosilanen) und deren Polymer-analoge Umsetzung*“
Makromolekulare Chemie | AK Prof. Dr. M. Rehahn
Abschluss: **Master of Science** (Gesamturteil: sehr gut)
- 10/2007-03/2011 **Bachelorstudium in der Chemie**
Technische Universität Darmstadt
Thema der Abschlussarbeit: „*Oberflächegebundene Polymernetzwerke auf Papier II: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur photochemischen Anbindung von Polymeren auf unterschiedlichen Papieren*“
Makromolekulare Chemie | AK Prof. Dr. M. Biesalski
Abschluss: **Bachelor of Science** (Gesamturteil: gut)
- 03/2007 **Gymnasiale Oberstufe**
Marion-Dönhoff-Gymnasium Lahnstein
Abschluss: **Allgemeine Hochschulreife** (Note: 2,4)

Darmstadt, den 13. Juni 2018